

**EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG
VON THERMISCHEN ZUSTANDSGRÖSSEN
VON FLÜSSIGEM PROPAN, N-BUTAN, N-PENTAN
UND ACETONITRIL
BEI DRÜCKEN BIS 60 MPa**

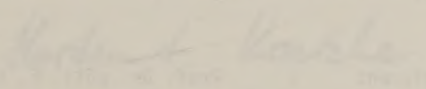
DOKTORARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

HARTMUT KRATZKE

Dortmund


Bochum 1983

EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG
VON THERMISCHEN ZUSTANDSGRÖßEN
VON FLÜSSIGEM PROPAN-N-BUTAN-M-HEXAN
UND ACETONNITRIL
BEI DRÜCKEN BIS 40 MPa

DOKTORARBEIT

zur Erlangung des ersten Grades
Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

1983

HARTMUT KRATZKE

Bochum

Doktorarbeit eingereicht am : 22. Juni 1983

Tag der mündlichen Prüfung : 15. Juli 1983

Referent : Prof. Dr. phil. F. Kohler

Korreferent : Prof. Dr. Ing. W. Wagner

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Thermo- und Fluidodynamik der Ruhr-Universität Bochum.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. phil. F. Kohler, der diese Arbeit angeregt und ermöglicht hat und mit wertvollen Anregungen zum Gelingen beigetragen hat.

Herrn Professor Dr. Ing. W. Wagner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates wie für zahlreiche hilfreiche Diskussionen und förderliche Hinweise.

Herrn Siegfried Müller danke ich für seinen überaus hilfreichen Einsatz während der Versuchsdurchführung.

Für die Erledigung der umfangreichen Schreibarbeiten danke ich Frau A. Petri.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern des Institutes, die mich während meiner Arbeit tatkräftig unterstützt haben.

Bochum, im Juni 1983

Horst Krotke

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Formelzeichen	
1. Technische und wissenschaftliche Bedeutung der Versuche und Versuchsstoffe	1
2. Die Meßanlage	5
2.1. Meßverfahren	5
2.2. Die Meßzellen	10
2.3. Die Temperaturregeleinrichtung	13
2.4. Die Temperaturmeßeinrichtung	16
2.5. Die Druckmeßeinrichtung	17
2.6. Die Dichte des Versuchsstoffes	20
2.6.1. Das Volumen der Meßzelle	20
2.6.2. Die Masse des Versuchsstoffes	28
2.7. Dampfdruckmessungen	31
2.8. Bestimmung von Siededichten	32
3. Meßergebnisse	33
3.1. Die Reinheit der Versuchsstoffe	33
3.2. Meßergebnisse mit flüssigem Propan	35
3.3. Meßergebnisse mit flüssigem n-Butan	39
3.4. Meßergebnisse mit flüssigem n-Pentan	44
3.5. Meßergebnisse mit flüssigem Acetonitril	49
4. Fehleranalyse	54
4.1. Die Unsicherheit der Temperaturmessung	55
4.2. Die Unsicherheit der Druckmessung	58
4.3. Die Unsicherheit der Dichte	59
4.3.1. Die Unsicherheit der Masse	60
4.3.2. Die Unsicherheit des Volumens	64
4.4. Die resultierende Meßunsicherheit	66
4.5. Der Einfluß von Verunreinigungen	68
4.6. Die Reproduzierbarkeit isochorer Meßergebnisse	69
5. Korrelation der Meßergebnisse und Vergleich mit Literaturwerten	73

5.1.	Korrelation der Meßergebnisse	73
5.1.1.	Die Gleichung für die Dampfdruckkurve	74
5.1.2.	Die Gleichung für die Dichte der siedenden Flüssigkeit	76
5.1.3.	Die thermische Zustandsgleichung	78
5.2.	Propan	81
5.2.1.	Der kritische Punkt von Propan	81
5.2.2.	Der Dampfdruck von flüssigem Propan	84
5.2.3.	Die Dichte von siedendem flüssigem Propan	88
5.2.4.	Die thermischen Zustandsgrößen des komprimierten flüssigen Propans	92
5.3.	Normal-Butan	99
5.3.1.	Der kritische Punkt von n-Butan	99
5.3.2.	Der Dampfdruck von flüssigem n-Butan	100
5.3.3.	Die Dichte von siedendem flüssigem n-Butan	105
5.3.4.	Die thermischen Zustandsgrößen des komprimierten flüssigen n-Butans	108
5.4.	Normal-Pentan	114
5.4.1.	Der kritische Punkt von n-Pentan	114
5.4.2.	Der Dampfdruck von flüssigem n-Pentan	119
5.4.3.	Die Dichte von siedendem flüssigem n-Pentan	123
5.4.4.	Die thermischen Zustandsgrößen des komprimierten flüssigen n-Pentans	126
5.5.	Acetonitril	130
5.5.1.	Der kritische Punkt von Acetonitril	130
5.5.2.	Der Dampfdruck von flüssigem Acetonitril	131
5.5.3.	Die Dichte von siedendem flüssigem Acetonitril	133
5.5.4.	Die thermischen Zustandsgrößen des komprimierten flüssigen Acetonitrils	136
6.	Berechnung kalorischer Zustandsgrößen für komprimierte Flüssigkeiten	141
6.1.	Berechnung kalorischer Zustandsgrößen aus der thermischen Zustandsgleichung und der Wärmekapazität c_p	141

6.2.	Berechnung isochorer und isobarer Wärmekapazitäten unter Verwendung von p, ρ, T - und Schallgeschwindigkeitsmessungen	151
6.3.	Abschätzung der Unsicherheiten bei der Berechnung kalorischer Zustandsgrößen	155
6.3.1.	Die Unsicherheiten der Ableitungen der thermischen Zustandsgleichung	155
6.3.2.	Die Unsicherheiten der berechneten Wärmekapazitäten und Schallgeschwindigkeiten (erstes Verfahren)	157
6.3.3.	Die Unsicherheiten der berechneten Wärmekapazitäten (zweites Verfahren)	160
7.	Vergleich der reduzierten Zustandsgrößen	166
8.	Zusammenfassung	172
9.	Literaturverzeichnis	174
10.	Anhang	189
	Lebenslauf	196

Verzeichnis häufig verwendeter Formelzeichen

Größen und Zahlenwerte

a	anpaßbare Koeffizienten Koeffizienten der Dampfdruckgleichung
A	Koeffizienten zur Beschreibung der Temperaturdehnung der Meßzelle
b	Koeffizienten der Siededichtengleichung
B	Koeffizienten zur Beschreibung der Druckdehnung der Meßzelle
c	Koeffizienten der thermischen Zustandsgleichung
c_p	isobare Wärmekapazität
c_v	isochore Wärmekapazität
c_σ	Wärmekapazität entlang der Siedelinie
f	molare freie Energie (Helmholtz Energie)
i	Laufindex
j	Laufindex
m	Laufindex (für Meßwerte) Masse Exponenten für Temperaturfunktionen der Zustandsgleichung
M	Anzahl der Meßwerte (Endwert des Laufindex m) Molmasse
M_w	Summe der Gewichtungsfaktoren
n	Molzahl Exponenten für Dichtefunktionen der Zustandsgleichung
N	Volumenverhältnis für Burnett-Verfahren Widerstandsverhältnis der Meßbrücke
p	Druck
R	allgemeine Gaskonstante ($8.31434 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_N	Normalwiderstand
R_T	Widerstand des Platin-Widerstandsthermometers
s	molare Entropie
T	absolute Temperatur (angenähert durch die IPTS-68)
v	molares Volumen
V	Volumen
V_0	Nullvolumen des Meßzelle ($T_0 = 298.15 \text{ K}$, $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$)
V_p	Druckdehnung der Meßzelle



V_T	Temperaturdehnung der Meßzelle
w	Schallgeschwindigkeit
	Gewichtsfaktor
x	Molenbruch
	unabhängige Variable
y	abhängige Variable
Z	Realgasfaktor
α_{Kr}	Riedel'scher Korrespondenzparameter
α_p	isobarer Volumenausdehnungskoeffizient
α_σ	Volumenausdehnungskoeffizient entlang der Siedelinie
β_s	isentropische Kompressibilität
β_T	isotherme Kompressibilität
γ_v	isochorer Spannungskoeffizient
γ_σ	Steigung der Dampfdruckkurve im p,T-Diagramm
δ	reduzierte Dichte
ϑ	reduzierte Temperatur
κ	Verhältnis der Wärmekapazitäten c_p/c_v
π	reduzierter Druck
ρ	Dichte
ϵ	mittlerer relativer Fehler
τ	$1 - \Theta$
ϕ	relative Luftfeuchtigkeit
	Temperaturfunktion gemäß Riedel
ψ	Temperaturfunktion gemäß Riedel
ω	azentrischer Faktor
σ	Standardabweichung

hochgestellte Indizes

'	siedende Flüssigkeit
"	gesättigter Dampf
o	Zustand des idealen Gases
+	Zusatzgröße
L	Zustandsbereich der homogenen Flüssigkeit

tiefgestellte Indizes

b	normaler Siedepunkt
ber	berechneter Wert
B	Barometer
c	kritischer Punkt
DA	Differenzdruckanzeigerät (sofern nicht anders bezeichnet, ist DA1 gemeint)
DW	Druckwaage
G	gesamt
Gas	Gas
Ko	Kompression
Korr	Korrekturgröße
L	Luft
max	maximal
mess	Meßwert
M	Meßzelle
QD	Quarzdruckaufnehmer
rel	relativ
res	resultierend
R	Verbindungsrohrleitung zwischen Meßzelle und DA1
Rep	Reproduzierbarkeit
syst	systematisch
SG	Schaltgewicht
SK	Skalenwert
t	Tripelpunkt
Um	Umrechnung
W	Füllwasser
zuf	zufällig
zul	zulässig
σ	Siedezustand

1. Technische und wissenschaftliche Bedeutung der Versuche und Versuchsstoffe

Die Kenntnis der thermodynamischen Stoffeigenschaften ist für die Bewältigung vieler praktischer Ingenieuraufgaben aus dem Bereich der Chemie- und Energietechnik von entscheidender Bedeutung. Wenn die zur Auslegung von Anlagen und Apparaten benötigten Stoffeigenschaften nur ungenau bekannt sind, müssen in der Regel geeignete Zuschläge vorgesehen werden, um den gestellten Anforderungen dennoch genügen zu können. Dies bedingt aber erhöhte Investitions- und Betriebskosten. Enorme Kostensenkungen sind möglich, wenn durch genaueres Datenmaterial eine der jeweiligen Problemstellung angepaßte Auslegung der Anlagen erfolgen kann [1,2].

Zur Beseitigung bestehender Informationslücken in der Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens reiner fluider Stoffe und deren Mischungen werden weltweit intensive Forschungsarbeiten getätigt, wobei sich theoretische und experimentelle Untersuchungen wechselseitig ergänzen.

Eine hervorragende Stellung in der Stoffdatenversorgung des in der Praxis tätigen Ingenieurs kommt der Erfassung der gegenseitigen Abhängigkeit der thermischen Zustandsgrößen Druck, Dichte und Temperatur zu. Die thermische Zustandsgleichung

$$p = p(\rho, T) \quad (1.1)$$

stellt den funktionalen Zusammenhang für eine reine fluide Substanz dar. Zur Wiedergabe von Mischungen werden zusätzlich Konzentrationsmaße erforderlich. Zusammen mit einem Ansatz für die Wärmekapazität im Zustand des idealen Gases als Funktion der Temperatur sind alle thermodynamischen Stoffeigenschaften aus der thermischen Zustandsgleichung berechenbar. Hierfür ist auch die Bezeichnung Fundamentalgleichung üblich. Die Wärmekapazität im Zustand des idealen Gases kann durch die Formalismen der statistischen Thermodynamik berechnet werden und ist für zahlreiche Stoffe sehr genau bekannt.

Es existiert aber derzeit keine thermische Zustandsgleichung, mit deren Hilfe man in der Lage ist, die thermischen Zustandsgrößen aller Stoffe in befriedigender Weise vorhersagen zu können. Die statistische Thermodynamik vermag hier hilfreiche Einblicke in die physikalischen Zusammenhänge zu geben. Eine befriedigende quantitative Erfassung ist häufig nicht gewährleistet. Experimentell gewonnenes Datenmaterial ist daher unerlässlich.

In der Praxis bedient sich der Ingenieur oft rein empirisch gefundenen Zustandsgleichungen, die ausschließlich eine mathematische Beschreibung der gegenseitigen Abhängigkeit der thermischen Zustandsgrößen darstellen. Eine physikalische Bedeutung ist den einzelnen Termen empirischer Zustandsgleichungen in aller Regel nicht zuzuschreiben. Benedict, Webb und Rubin [3] haben 1940 eine Gleichungsform vorgeschlagen, die mit acht anpaßbaren Koeffizienten einen großen Teil des fluiden Zustandsgebietes gut beschreibt. Durch Hinzufügen weiterer Korrekturterme ist dieser Gleichungstyp seither vielfach erweitert worden, wobei die Meßwertwiedergabe mit der Anzahl der Koeffizienten verbessert wird. [4,5].

Die neueste Entwicklung zielt darauf ab, durch optimierte Zustandsgleichungen mit verminderter Koeffizientenzahl den gesamten fluiden Zustandsbereich innerhalb der Meßunsicherheit ausgewählter, besonders zuverlässiger Meßergebnisse wiedergeben zu können. Ewers, Schmidt und Wagner [4,5,6] haben dies am Beispiel von Sauerstoff gezeigt.

Zum Aufstellen thermischer Zustandsgleichungen ist sehr umfangreiches experimentelles Datenmaterial erforderlich, das bislang aber nur für wenige technisch und wissenschaftlich sehr bedeutende Stoffe existiert. Hier ist das Theorem der korrespondierenden Zustände eine wertvolle Hilfe. Dies besagt, daß sich die reduzierten, d.h. auf die jeweiligen Werte am kritischen Punkt bezogenen Zustandsgrößen aller Stoffe weitgehend ähnlich verhalten. Unter den vor allem in den frühen 50er Jahren veröffentlichten Erweiterungen des Korrespondenzprinzips ist die Arbeit von Pitzer et al. [7] am

Stoff	Propan	n-Butan	n-Pentan	Acetonitril
Summenformel	C_3H_8	$n-C_4H_{10}$	$n-C_5H_{12}$	CH_3CN
$M/g\ mol^{-1}$	44.09721	58.1243	72.1514	41.054
T_c/K	369.85	425.14	469.69	545.5
p_c/MPa	4.2460	3.78385	3.3638	4.83
$\rho_c/g\ cm^{-3}$	0.2185	0.22785	0.2320	0.2371
Z_c	0.2787	0.2731	0.2679	0.1861
T_b/K	231.04	272.63	309.21	354.79
T_t/K	85.52	134.86	143.43	229.34
p_t/Pa	0.00014	0.61	-	-
$\rho_t^l/g\ cm^{-3}$	0.73339	0.73543	0.76111	0.8492
ω	0.1519	0.1987	0.2507	0.3420

Tabelle 1.1 : Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Versuchsstoffe

bekanntesten. Die Abweichungen der reduzierten Zustandsgrößen irgendeines Stoffes von denen der Referenzsubstanz Argon werden mit Hilfe einer Korrekturfunktion erfaßt, die mit dem von Pitzer et al. benannten azentrischen Faktor ω gewichtet wird. Der azentrische Faktor läßt sich für jeden Stoff aus seiner Dampfdruckkurve bestimmen und ist ein Maß für die Verschiedenartigkeit der intermolekularen Wechselwirkungen dieses Stoffes von denjenigen der kugelsymmetrischen Referenzsubstanz. Die Ursache der unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen wird nicht herausgearbeitet.

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines umfassenden Projektes, in dem die thermodynamischen Eigenschaften von Schlüsselsubstanzen zunächst meßtechnisch sehr genau erfaßt werden sollen. Zu den untersuchten Stoffen zählen Propan, n-Butan, n-Pentan und Acetonitril. Hierfür werden die thermischen Zustandsgrößen entlang der Dampfdruckkurve und im Bereich der komprimierten Flüssigkeiten experimentell bestimmt. Bisher bestehende Informationslücken können weitgehend geschlossen werden.

Die ausgewählten Kohlenwasserstoffe gestatten die Beobachtung des Einflusses verschiedener Kettenlänge bei sonst unveränderten Wechselwirkungsmechanismen. Daneben ist diesen Stoffen als Bestandteilen des Erdgases gerade in jüngster Zeit vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt worden. Acetonitril ist ein in der Chemie häufig verwendetes Lösungsmittel. Hier ist es wegen seiner ausgeprägten, dipolaren Wechselwirkungen besonders interessant.

Zum besseren Verständnis sind in Tabelle 1.1 die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Versuchsstoffe dargestellt.

2. Die Meßanlage

Die Meßanlage ist ursprünglich von Garnjost [8] entworfen und aufgebaut worden. Es lassen sich damit p, ρ, T -Messungen nach dem Isochorenverfahren an reinen fluiden Stoffen durchführen. Im Rahmen anstehender Umbauarbeiten zur Verbesserung der Temperaturregeleinrichtung (Erweiterung auf Temperaturen unterhalb von 320 K, Verbesserung der Temperaturkonstanz, einfachere Handhabung) wurde der vorhandenen ersten Meßzelle eine zweite hinzugefügt. Damit lassen sich nun auch Messungen entsprechend dem Burnett-Verfahren [9] durchführen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die thermischen Zustandsgrößen der genannten Versuchsstoffe entlang der Phasengrenze und im fluiden Zustandsbereich hoher Dichte ($\rho > 1.7 \rho_c$) meßtechnisch sehr genau zu bestimmen. Das Burnett-Verfahren, das sich zur Messung im Bereich niedriger und mittlerer Dichten eignet, wurde daher hier nicht angewendet. Messungen sind hier allein entsprechend dem Isochorenverfahren ausgeführt worden. Nachfolgend sollen beide Meßverfahren vorgestellt werden.

2.1. Meßverfahren

Die Methode mit konstantem Volumen (Isochorenverfahren) ist ein grundsätzlich sehr einfaches Meßprinzip. Eine Meßzelle mit dem bekannten Innenvolumen V wird mit einer genau abgewogenen Masse m des Versuchsstoffes gefüllt, dessen Dichte ρ dann als Quotient von Masse und Volumen berechenbar ist.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

Bei Vorgabe einer Temperatur T , die hier durch ein mit Wärmeträgeröl gefülltes Temperierbad der Meßzelle aufgeprägt wird, stellt sich entsprechend dem thermischen Verhalten der fluiden Meßsubstanz der Druck p in der Meßzelle ein. Durch Variation der Temperatur und der eingefüllten Probenmasse läßt sich ein weiter Teil des fluiden Zustandsgebietes mit Meßwerten entlang unterschiedlicher Isochoren erfassen.

Korrekturen sind im allgemeinen dafür anzubringen, daß das Innen-

volumen der Meßzelle unter dem Einfluß von Temperatur und Druck geringen Veränderungen unterliegt.

Das Isochorenverfahren ist hier ausschließlich auf den Hochdichtebereich der reinen fluiden Versuchsstoffe angewendet worden. Bei niedrigeren Dichten nehmen die Meßunsicherheiten der ausgeführten Meßanlage zu.

Hier eignet sich das Burnett-Verfahren. Es ist ein Expansionsverfahren, das 1936 von Burnett [9] vorgeschlagen und seither zur Messung bei niedrigen und mittleren Dichten oft eingesetzt worden ist. Nachfolgend soll das Meßprinzip kurz erläutert werden.

Für Messungen nach dem Burnett-Prinzip sind zwei Meßzellen erforderlich, die durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten werden. Im allgemeinen werden die Volumina unterschiedlich groß gewählt. Das Volumenverhältnis

$$N = \frac{V_I + V_{II}}{V_I} \quad (2.2)$$

beträgt bei vielen ausgeführten Anlagen etwa 1.5.

Zu Beginn der Meßreihe wird die größere der beiden Meßzellen (hier als Meßzelle I bezeichnet) mit dem Versuchsstoff gefüllt. In der Meßzelle befindet sich die Substanzmenge n_0 , der Druck p_0 wird gemessen. Der Realgasfaktor

$$Z_0 = \frac{p_0 V_I}{n_0 R T} \quad (2.3)$$

ist zunächst noch unbekannt, da weder die Substanzmenge n_0 noch das Volumen V_I (wie auch das Volumen V_{II} der zweiten kleineren Meßzelle) genau bekannt sein müssen. Die zweite Meßzelle ist unterdessen sorgfältig evakuiert worden. Durch Öffnen des Expansionsventils Ex (siehe Bild 2.1) kann die Substanzmenge n_0 nun das vergrößerte Volumen $V_I + V_{II}$ einnehmen. Nach Einstellen des thermischen Gleich-

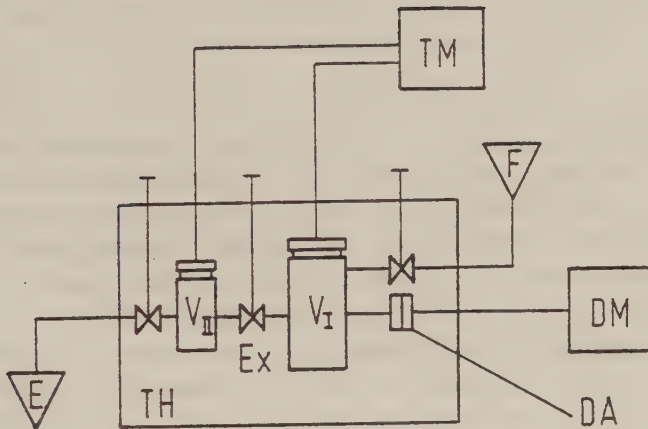


Bild 2.1 : Schematische Darstellung der Burnett-Einrichtung.

gewichtet* wird der nunmehr verminderte Druck p_1 gemessen. Diesem Zustand entspricht der Realgasfaktor

$$Z_I = \frac{p_1 (V_I + V_{II})}{n_0 R T} \quad (2.4)$$

der gleichfalls noch unbekannt ist. Das Verhältnis der Realgasfaktoren ist

$$\frac{Z_1}{Z_0} = \frac{p_1 (V_I + V_{II})}{p_0 V_I} \quad (2.5)$$

* Im Volumen V_I kommt es nach Öffnen des Expansionsventils zu einer Expansion, die im allgemeinen mit einer Temperaturerniedrigung verbunden ist, während es im Volumen V_{II} zu einer Kompression mit Temperaturerhöhung kommt.

Mit Hilfe des zuvor eingeführten Volumenverhältnisses N (siehe Gl. (2.2)) läßt sich bilden:

$$Z_1 = p_1 N Z_0 / p_0 \quad (2.6)$$

Beide Meßzellen werden durch das Schließen des Expansionsventils wieder voneinander getrennt. Im Volumen V_I verbleibt die Substanzmenge n_1 , das Volumen V_{II} wird vollständig evakuiert. Der zweite Expansionsschritt kann erfolgen. Für den Realgasfaktor Z_2 läßt sich dann analog zu obiger Entwicklung

$$Z_2 = p_2 N Z_1 / p_1 = p_2 N^2 Z_0 / p_0 \quad (2.7)$$

angeben.

Die geschilderten Expansionsvorgänge können mehrfach wiederholt werden. Für den Realgasfaktor nach der beliebig herausgegriffenen i -ten Expansion kann man

$$Z_i = p_i N^i Z_0 / p_0 \quad (2.8)$$

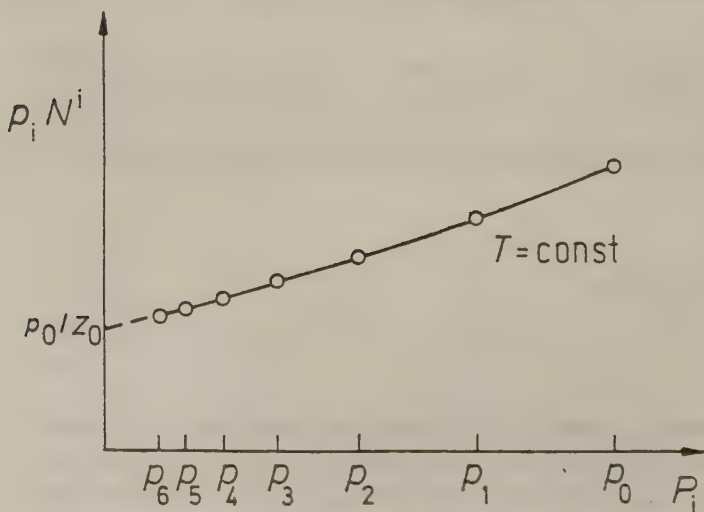


Bild 2.2 : Graphische Bestimmung des Verhältnisses p_0/Z_0 .

angeben. Die charakteristische Größe jeder Meßreihe ist das Verhältnis Z_0/p_0 , das anschaulich auf graphischem Wege bestimmt werden kann. Dazu trägt man für jeden der insgesamt n Meßwerte die Faktoren $p_i N^i$ über dem jeweils zugehörigen Druck p_i auf (siehe Bild 2.2). Die so eingezeichneten Punkte kann man durch einen Kurvenzug verbinden. Die letzten Punkte jeder Expansionsreihe liegen in guter Näherung auf einer Geraden, sofern die Messungen zu genügend niedrigen Drücken fortgesetzt wurden. Die Extrapolation über den letzten Meßwert hinaus zum Druck $p \rightarrow 0$ liefert das Verhältnis Z_0/p_0 . Rückwirkend lassen sich nun die Realgasfaktoren aller Meßpunkte dieser Meßreihe bestimmen.

Von besonderer Bedeutung für die Genauigkeit der Meßergebnisse ist die Kenntnis des Volumenverhältnisses N . Wie aus Gl. (2.8) ersichtlich wird, beeinflußt diese Größe jedes Meßergebnis. In erster Näherung ruft eine Unsicherheit ΔN bei der Bestimmung des Volumenverhältnisses eine Unsicherheit von $i \Delta N$ für den Realgasfaktor Z_i hervor. Am genauesten läßt sich das Volumenverhältnis N für jede gewünschte Meßtemperatur durch vorherige Probemessungen mit einer sehr genau bekannten Referenzsubstanz bestimmen. Dazu eignet sich besonders Helium, dessen thermisches Verhalten durch eine Vielzahl von Untersuchungen sehr genau bekannt ist [10].

Unter erhöhtem Innendruck erfahren die Volumina V_I und V_{II} im allgemeinen eine Dehnung, die auch das Volumenverhältnis beeinflußt. Daher ist es notwendig, das Volumenverhältnis für jede Temperatur als Funktion des Druckes darzustellen, wobei die Druckabhängigkeit theoretisch oder experimentell ermittelt werden kann. Durch geeignete konstruktive Maßnahmen kann die Druckabhängigkeit auch eliminiert werden. Dazu umgibt man beide Meßgefäße durch einen Druckbehälter, dessen Druck so geregelt wird, daß eine druckabhängige Volumenänderung nicht stattfindet [11]. Infolge dieser Maßnahme kann der Wärmeübergang zwischen Temperierbad und Meßfluid behindert werden, wodurch sich die Meßzeiten sowohl für Burnett-Messungen, viel stärker aber für

Messungen auch dem Isochorenverfahren verlängern. Aus diesem Grund ist hier auf die Kompensation der Druckdehnung der Volumina verzichtet worden.

Bei Messungen nach dem Burnett-Verfahren darf der Versuchsstoff zu keinem Zeitpunkt zweiphasig vorliegen. Die Anwendung auf den Bereich der Flüssigkeit ist daher nicht möglich.

Adsorptionseffekte können die Meßergebnisse in kaum kontrollierbarer Weise verfälschen [12]. Der Vorzug des Burnett-Verfahrens liegt darin begründet, daß weder Volumen- noch Massenbestimmungen notwendig sind. Es sind lediglich Temperatur- und Druckmessungen erforderlich, die jeweils mit weitaus höherer relativer Meßgenauigkeit durchgeführt werden können. Das Volumenverhältnis N wird aus vorherigen Probemessungen bestimmt.

Aufgrund der Zielsetzung dieser Arbeit, die thermischen Zustandsgrößen im fluiden Zustandsbereich hoher Dichte ($\rho > 1.7 \rho_c$) sehr genau zu bestimmen, wird hier ausschließlich das Isochorenverfahren angewendet. Auf dieses bezieht sich daher die folgende detaillierte Beschreibung der Meßanlage und der Versuchsdurchführung.

2.2. Die Meßzellen

Die zwei Meßzellen, über die die Versuchseinrichtung verfügt, sind nach ähnlichem Konstruktionsprinzip aufgebaut. Bild 2.3 zeigt eine Schnittzeichnung der Hochdruckmeßzelle, die in dieser Untersuchung ausschließlich benutzt wird. Das zylindrische Innenvolumen $V \sim 350 \text{ cm}^3$) besitzt unten einen halbkugelförmig ausgearbeiteten Boden. Zur weitgehenden Vermeidung von Adsorptionseffekten sind die Innenflächen fein poliert. Nach oben ist das Innenvolumen durch einen selbstdichtenden Verschuß begrenzt.

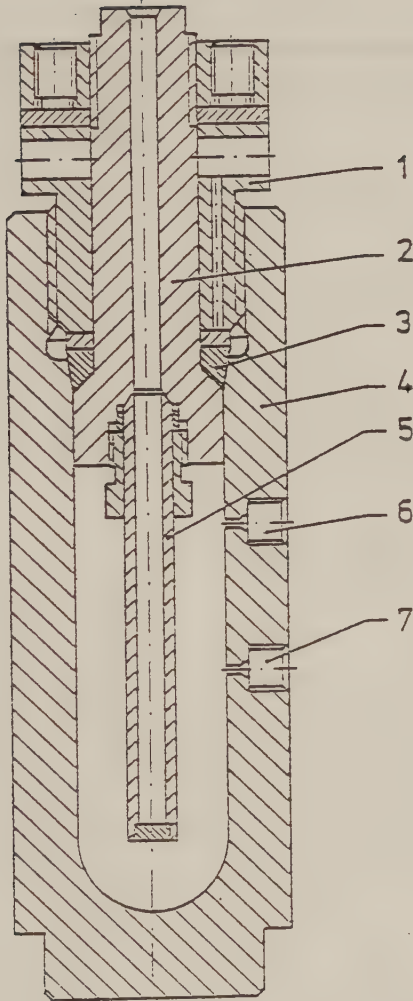


Bild 2.3 : Schnittzeichnung der Hochdruckmeßzelle für das Isochorenverfahren (1: Verschlußschraube; 2: Verschluß; 3: Dichtungsring; 4: Meßzellenkörper; 5: Thermometerschutzrohr; 6: Öffnung zum Anschluß an das Druckmeßsystem; 7: Öffnung zum Füllen und Entleeren der Meßzelle).

	Meßzelle 1	Meßzelle 2
Werkstoff	Carpenter A-286	Werkstoff-Nr. 1.4571 (DIN)
Innenvolumen	$\sim 350 \text{ cm}^3$	$\sim 175 \text{ cm}^3$
Maximal zulässiger Innendruck bei 573 K	85 MPa	30 MPa
höchster im Meßbetrieb auftretender Innen- druck	60 MPa	17 MPa
Hauptlegierungs- bestandteile in %		
Fe	~ 56	~ 65
Ni	24.4	11.5
Cr	13.9	> 17.5
Ti	2.1	≤ 0.5
Mo	1.25	2.25
Mn	1.22	≤ 2.0
Si	0.58	≤ 1.0
C	≤ 0.08	≤ 0.1

Tabelle 2.1 : Die wichtigsten technischen Daten der Meßzellen.

Die Verschlußschraube (1) hält den Verschluß (2) fest in seiner Position. Der Innendruck preßt über den Verschluß (2) den Dichtungsring (3) gegen den Meßzellenkörper (4). Eine geeignete Neigung der Kontaktflächen zwischen diesen Bauteilen bewirkt eine Linien-

berührung, die eine sichere Abdichtung garantiert. In das Meßvolumen ragt das Thermometerschutzrohr (5) hinein, das zur Aufnahme des Temperaturmeßfühlers dient. Die Öffnungen dienen zum Anschluß an das Druckmeßsystem (6) und zum Füllen und Entleeren der Meßzelle (7). Garnjost [8] hat die Kriterien zur Auslegung dieser Meßzelle sehr ausführlich diskutiert.

Die zweite Meßzelle ist später hinzugefügt worden. Bei ganz ähnlichem Aufbau besitzt sie ein Innenvolumen von etwa 175 cm^3 , was ein für Burnett-Messungen günstiges Volumenverhältnis von $N \sim 1.5$ ergibt.

Tabelle 2.1 nennt die wichtigsten technischen Daten beider Meßzellen.

2.3. Die Temperaturregeleinrichtung

Die Temperaturregeleinrichtung hat die Aufgabe, die gewünschte Meßtemperatur im Bereich von 240 bis 573 K rasch einzustellen und über längere Zeit konstant zu halten. Bild 2.4 zeigt schematisch die Temperaturregeleinrichtung. Die Meßzellen M1 und M2 befinden sich in einem mit Wärmeträgeröl (Marlotherm L für Temperaturen von 240 bis 430 K, Marlotherm S von 300 bis 573 K) gefüllten Temperierbehälter TB. Dieser hat einen Durchmesser von 700 mm und eine Höhe von 500 mm. Eine 15 cm dicke Wärmedämmung durch Glaswolle verhindert äußere Störeinflüsse auf die Temperaturkonstanz. Kontinuierlich wird am Behälterboden Öl entnommen und mit Hilfe der Umwälzpumpe UP1 wieder am Behälterkopf durch ringförmig angeordnete Kanäle zugeführt. Dabei entsteht eine kreisförmige Strömung, die das Entstehen und Ausbreiten von Temperaturgradienten weitgehend unterbindet. Den Volumenzuwachs des Wärmeträgeröls bei höheren Arbeitstemperaturen fängt der Ausgleichsbehälter AB auf. Dieser wird mit 50 kPa Oberdruck beaufschlagt, um eine Oxidation des Wärmeträgeröls bei hohen Temperaturen zu vermeiden.

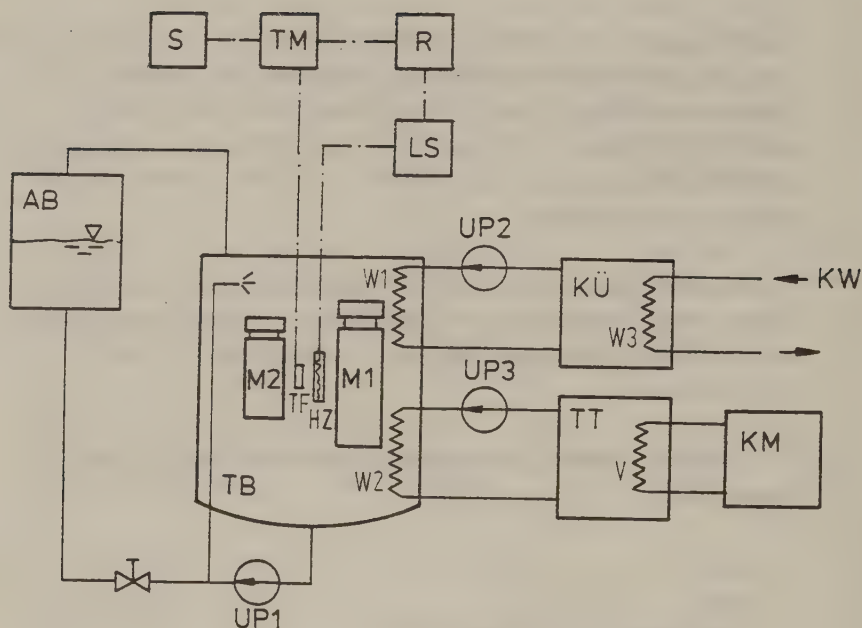


Bild 2.4 : Schematische Darstellung der Temperaturregeleinrichtung (TB: Temperierbehälter; M1, M2: Meßzellen; HZ: Heizelemente; TF: Temperaturfühler; W1, W2, W3: Wärmetauscher; AB: Ausgleichsbehälter; KÜ: Kühler; TT: Tieftemperaturkühler; KM: Kältemaschine; V: Verdampfer; UP1, UP2, UP3: Umwälzpumpen; TM: Temperaturmeßgerät; S: Sollwertgeber; R: Regler; LS: Leistungssteller).

Die Feinregelung der Badtemperatur erfolgt über elektrische Heizelemente. Insgesamt sind sechs Heizelemente HZ mit einer Heizleistung von jeweils 2 kW im Behälter angeordnet. Als Regelgröße dient der temperaturabhängige Widerstand eines Pt-100-Fühlers TF, der im

Zentrum des Temperierbehälters in unmittelbarer Nähe eines Heizelementes angeordnet ist. Das Temperaturmeßgerät TM (Systemtechnik, Typ S 1223) mißt die Badtemperatur und vergleicht sie mit dem Sollwert, der durch eine 5-stellige Widerstandsdekade S vorgegeben wird. Entsprechend der Regelabweichung kommt dem PID-Regler R (Eurotherm) ein analoges Signal zu, worauf über den Leistungsteller LS (AEG, Thyrotakt) die erforderliche Heizleistung freigegeben wird.

Das schnelle Abkühlen des Ölbadetes ermöglicht der Kühler KO. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um einen Wasserkühler. Wegen der Gefahr des Verdampfens bei hohen Badtemperaturen wird das Wasser jedoch nicht direkt in den Wärmetauscher W1 des Temperierbehälters geleitet. Stattdessen ist ein zusätzlicher Wärmetauscher W3 vorgesehen, durch den Kühlwasser KW strömt. In den Wärmetauscher W1 wird dann mit Hilfe der Umwälzpumpe UP2 Wärmeträgeröl (Marlotherm L) gefördert.

Für Meßtemperaturen unterhalb von 300 K wird eine Kaltdampf-Kompressionskältemaschine KM eingesetzt deren Verdampfer V die Methanolfüllung des Tieftemperaturkühlers TT kühlt. Über die Umwälzpumpe UP3 kann gekühltes Methanol in den Wärmetauscher W2 des Temperierbehälters gefördert werden. Die Methanoltemperatur wird üblicherweise 2 K unter der Meßtemperatur gewählt. Mit der Kältemaschine ist eine grobe Regelung auf ± 1 K möglich. Die Feinregelung im Temperierbehälter erfolgt auch hier mit Hilfe der elektrischen Heizelemente.

Die Temperaturschwankungen im Temperierbehälter sind nicht größer als

$$\Delta T_{TB} \approx \begin{cases} 0.015 \text{ K} & T > 300 \text{ K} \\ 0.03 \text{ K} & T < 300 \text{ K} \end{cases} \quad (2.9)$$

Auch über sehr lange Versuchszeiten ist kein Driften des Temperaturmittelwertes zu beachten. Beim Aufheizen um 10 K ist erneute Temperaturkonstanz nach 15 bis 20 Minuten im Temperierbehälter und nach etwa 1.5 Stunden in der Meßzelle gegeben.

2.4. Die Temperaturmeßeinrichtung

Temperaturregel- und Temperaturmeßeinrichtung sind voneinander vollkommen unabhängig. Zur Temperaturmeßeinrichtung zählen ein Pt-25-Widerstandsthermometer, eine automatische Widerstandsmeßbrücke und ein Normalwiderstand.

Zur Darstellung der gültigen Temperaturskala IPTS-68 [13,14] im Temperaturbereich dieser Meßanlage dient das Platin-Widerstandsthermometer [15,16]. Hier kommt ein 25 Ω -Platin-Widerstandsthermometer (Rosemount, Typ 162 CE) zur Anwendung. Der Meßwiderstand befindet sich in der Mitte der Meßzelle und ist zum Schutz vor den hohen Drücken im Meßbetrieb von einem Thermometerschutzrohr umgeben. Aus dem Widerstand R_T läßt sich die Meßtemperatur T gemäß den Vorschriften der IPTS-68 bestimmen. Das Thermometer wurde vor dem Beginn der Messungen durch die Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB) am Siedepunkt des Sauerstoffs (90.188 K), am Tripelpunkt des Wassers (273.16 K), am Erstarrungspunkt des Zinns* (231.968 °C), und am Erstarrungspunkt des Zinks (419.58 °C) geprüft. Bei sachge-rechter Behandlung bleiben die Prüfwerte des Thermometers weitgehend unverändert. In regelmäßigen Zeitabständen wurde das Thermometer am Tripelpunkt des Wassers überprüft. Veränderungen des Thermometers zeigen sich zuerst am Widerstand R_0 (bei 0 °C). Sofern dieser konstant bleibt, sind Änderungen der anderen Prüfwerte nicht zu erwarten. Während der Dauer des Meßbetriebes zeigte das Thermometer keine Veränderungen.

Der Normalwiderstand (Tinsley, Wilkins Resistor) wurde ebenfalls von der PTB geprüft. Durch die Unterbringung in einem gut wärme-

* Der Erstarrungspunkt des Zinns läßt sich leichter reproduzieren als der ebenfalls zulässige normale Siedepunkt des Wassers (100.000 °C).

gedämmten Behälter in einem klimatisierten Laborraum (Temperaturschwankungen kleiner als $\pm 1^{\circ}\text{C}$) ist dieser nur geringen Temperaturunterschieden ausgesetzt, die rechnerisch berücksichtigt werden.

Die mit Wechselstrom betriebene Widerstandsmeßbrücke (Automatic Systems Laboratories, Modell A 6) arbeitet mit induktiven Spannungsteilern und gleicht sich vollautomatisch ab. Sie gibt das Widerstandsverhältnis

$$N = \frac{R_T + R_N}{R_N} \quad (2.10)$$

in einer digitalen sechsstelligen Anzeige an.

Alle Verbindungsleitungen zwischen Meßbrücke, Thermometer und Vergleichswiderstand sind in Vier-Leiter-Schaltung ausgeführt. Dadurch werden die Zuleitungswiderstände kompensiert.

2.5. Die Druckmeßeinrichtung

Die wesentlichen Elemente zur Druckmessung sind die Druckwaage, der Quarzdruckaufnehmer, das Barometer und zwei Differenzdruckanzeigergeräte. Bild 2.5 zeigt den Aufbau des Druckmeßsystems. Eine kurze, gut wärmegeämmte Rohrleitung verbindet die Meßzelle mit dem Differenzdruckanzeigergerät DA1, dessen Metallmembran den Versuchsstoff von hochreinem Stickstoff trennt, der als Druckübertragungsmedium dient. Da die Nulllage der Membran eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist, ist hierfür eine gesonderte Temperierung außerhalb des Hauptthermostaten vorgesehen. Der Quarzdruckaufnehmer (Paroscientific, Modell 2200 - A) ist direkt mit diesem Stickstoffsystem verbunden. Er wird zur Messung von Drücken (absolut) unterhalb von 1.3 MPa eingesetzt. Vor jeder Messung wird die Schwingzeit τ_0 im Vakuum geprüft.

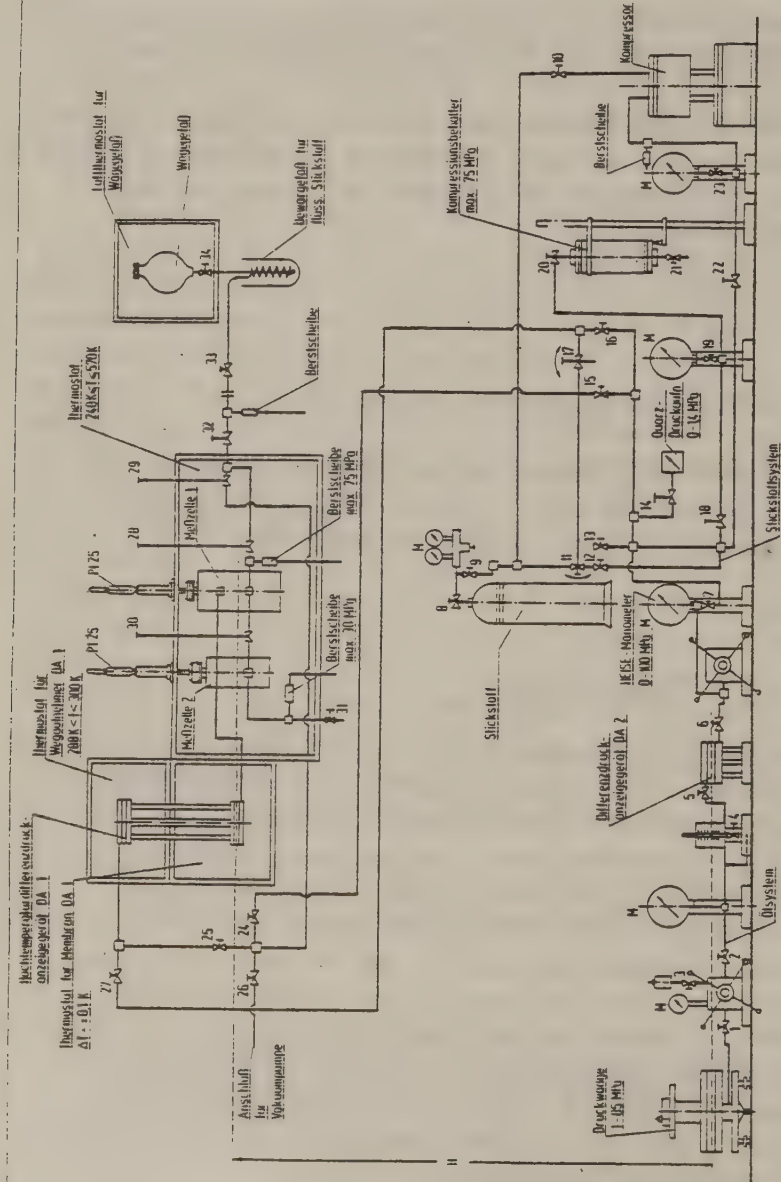


Bild 2.5. : Die Druckmeßeinrichtung

Drücke oberhalb von 1.3 MPa werden mit Hilfe der Druckwaage (Ruska, Modell 2400) bestimmt. Die Druckwaage arbeitet mit Öl. Daher wird ein zweites Differenzdruckanzeigergerät DA2 notwendig, dessen Metallmembran das Stickstoffsystem vom Ölsystem der Druckwaage trennt. Es handelt sich um eine Zweibereichs-Kolben-Druckwaage. Die Meßbereiche erstrecken sich bis 17 MPa (Kolben mit großer Querschnittsfläche) und bis 86 MPa (Kolben mit kleiner Querschnittsfläche). Mit der Druckwaage wird der Druck über dem Atmosphärendruck bestimmt, der selbst mit Hilfe eines Quecksilber-Barometers (Lamprecht) gemessen wird.

Alle gemessenen Drücke beziehen sich auf die einheitliche Druckbezugsebene, die durch die Mittelpunkte der Meßzellen verläuft.

Die erforderlichen Korrekturen*[17] für die Druckwaage, das Barometer und das Differenzdruckanzeigergerät DA1 werden nach den Herstellerangaben durchgeführt. Vor jeder Meßreihe wird die Nullanzeige beider Differenzdruckanzeigergeräte geprüft. Zur Vermeidung von Hystereseeffekten muß die Nullage der Membran stets aus der gleichen Richtung erreicht werden.

Mit Ausnahme des Differenzdruckanzeigergerätes DA1 befinden sich alle Elemente des Druckmeßsystems bei Raumtemperatur, die durch Klimatisierung auf ± 1 K konstant gehalten wird.

* Korrekturen der Druckwaage betreffen den Luftauftrieb der Gewichte, die örtliche Fallbeschleunigung, die effektive Kolbenfläche als Funktion von Druck und Temperatur und Auftriebs-effekte des Kolbens im Öl.

Korrekturen des Barometers betreffen die örtliche Fallbeschleunigung, die Temperatur des Quecksilbers und die Kuppenhöhe. Beim Differenzdruckanzeigergerät DA1 tritt bei erhöhten Drücken eine Kernverschiebung im Umformer auf. Dadurch wird die Nullage der Membran falsch angezeigt. Die Nullverschiebung ist in erster Näherung eine lineare Funktion des Druckes, die rechnerisch korrigiert wird. Für das Differenzdruckanzeigergerät DA2 ist keine Korrektur anzubringen.

Die Druckmeßeinrichtung ist bei Drücken bis 8 MPa mit einer von der PTB geprüften Druckwaage (Desgranges & Huot, Modell 5200) verglichen worden. Die Obereinstimmung beider Meßsysteme liegt weit innerhalb der nachfolgenden abgeschätzten Meßunsicherheit.

2.6. Die Dichte des Versuchsstoffes

Die Dichte ρ des Versuchsstoffes ergibt sich als Quotient aus der Probenmasse m und dem zugehörigen Volumen V .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.11)$$

Der Versuchsstoff ist nicht vollständig der Temperatur des Hauptthermostaten unterworfen. Ein kleiner Teil befindet sich in der Kammer des Differenzdruckanzeigergerätes DA1, die gesondert temperiert wird, und der Verbindungsrohrleitung.

2.6.1. Das Volumen der Meßzelle

Es wird ein theoretisches Meßzellenvolumen V definiert, in dem die darin befindliche Masse m des Versuchsstoffes mit Sicherheit der einheitlichen Temperatur T des Hauptthermostaten unterliegt. Mit dem Platin-Widerstandsthermometer, das in die Meßzelle eintaucht, wird diese Temperatur gemessen. Das theoretische Meßzellenvolumen V (auch Meßvolumen genannt) ist gegenüber dem Gesamtvolumen V_G , das der Versuchssubstanz zugänglich ist, um die Volumina V_{DA} des Differenzdruckanzeigers und V_R der Verbindungsrohrleitung vermindert (siehe Bild 2.6).

$$V = V_G - V_{DA} - V_R \quad (2.12)$$

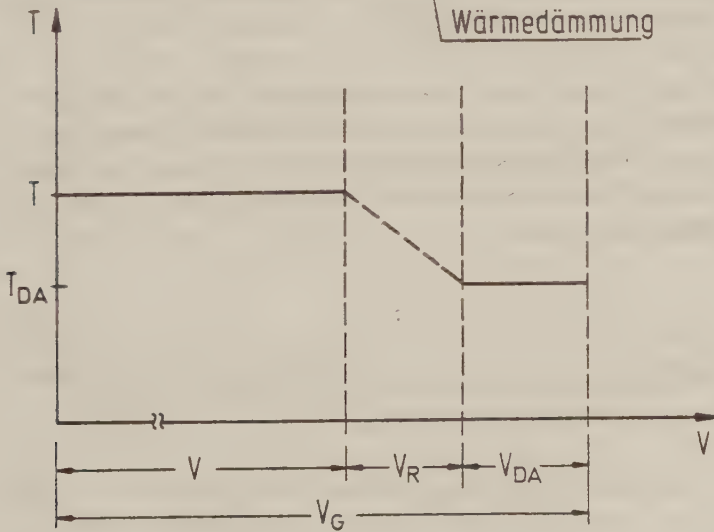
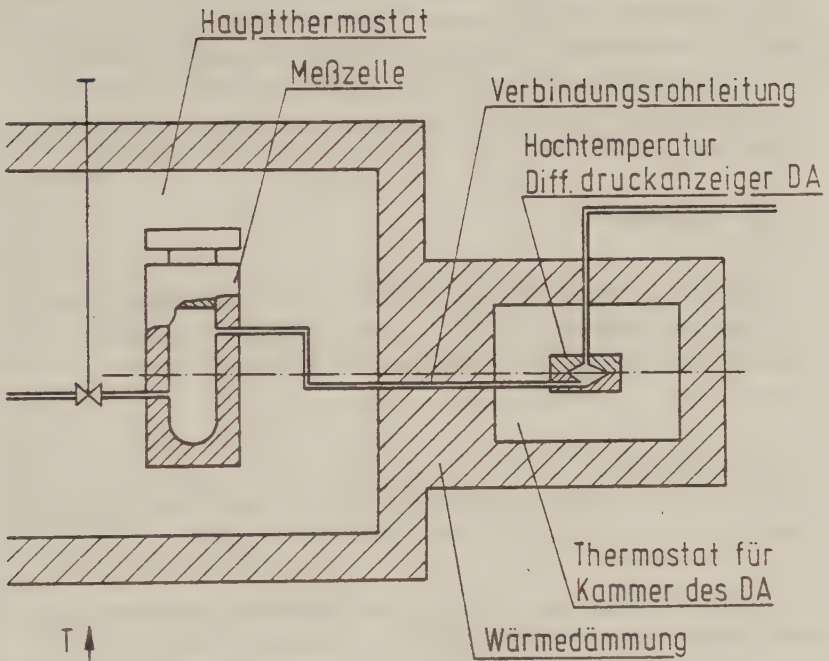


Bild 2.6 : Das Volumen der Meßzelle

Das Volumen V_{DA} wird so abgegrenzt, daß dort die Temperatur T_{DA} des Sonderthermostaten vorausgesetzt werden kann, die mit Hilfe eines kalibrierten $100\ \Omega$ -Platin-Widerstandsthermometers gemessen wird. Neben dem eigentlichen Kammervolumen von 0.600 cm^3 wird ein kleines Stück der Rohrleitung* von etwa 2 cm Länge dem Volumen V_{DA} zugerechnet.

$$V_{DA} = 0.670\text{ cm}^3 \quad (2.13)$$

Im Volumen V_R der Verbindungsrohrleitung zwischen Meßzelle und Differenzdruckanzeiger wird ein lineares Dichteprofil angenommen. Die Länge der Rohrleitung beträgt etwa 13 cm, womit sich das Rohrvolumen

$$V_R = 0.450\text{ cm}^3 \quad (2.14)$$

ergibt.

Die Korrekturvolumina V_{DA} und V_R sind gegenüber dem Gesamtvolumen V_G sehr klein und machen nur einen Anteil von etwa 0,3 % aus.

Das theoretische Meßzellenvolumen V wird im Referenzzustand ($T_0 = 298.15\text{ K}$, $p_0 = 0.1\text{ MPa}$) experimentell bestimmt. Dafür soll die Bezeichnung Nullvolumen V_0 verwendet werden. Unter dem Einfluß von Temperatur und Druck ändert sich das Meßzellenvolumen gegenüber dem Nullvolumen geringfügig.

$$V(T,p) = V_0 + V_T(T) + V_p(T,p) \quad (2.15)$$

Diese Änderungen werden rechnerisch berücksichtigt [8,18]. Den Temperatureinfluß erfaßt die Beziehung

$$V_T(T) = V_0(T - T_0) [A_1 + A_2 T] 10^{-6}\text{ K}^{-1} \quad (2.16)$$

* Die Rohrleitung besitzt einen Innendurchmesser von $d_i = 0.21\text{ cm}$.

Die Druckdehnung ergibt sich zu

$$V_p(T,p) = V_0(p - p_0) [B_1 + B_2 T] 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \quad (2.17)$$

Die Zahlenwerte für die Konstanten A_i und B_i sind Tabelle 2.2 zu entnehmen.

i	A_i	B_i
1	,46.685	21.827
2	0.00723 K ⁻¹	0.00942 K ⁻¹

Tabelle 2.2 : Konstanten A_i und B_i zur Beschreibung der Temperatur- und Druckdehnung der Meßzelle [8,18].

Das Nullvolumen der Meßzelle wird experimentell bestimmt. Die zuvor sorgfältig evakuierte Meßzelle wird dazu mit tridestilliertem entgastem Wasser gefüllt. Das gesamte in der Meßzelle befindliche Wasser kann anschließend in ein Wägegefäß überführt werden. Durch Wägung des leeren und des mit Wasser gefüllten Wägebehälters läßt sich die Füllwassermasse m_w sehr genau bestimmen. Ober die Dichte des Wassers, die man in der Umgebung des Referenzzustandes sehr genau kennt [19-21], folgt das Füllwasservolumen V_w .

Aufgrund unterschiedlicher Effekte (geringer Restdruck nach dem Evakuieren, unvollständige Entgasung des Wassers *) kann sich

* Beim Füllen strömt das Wasser durch sehr enge Rohrleitungen in die evakuierte Meßzelle. Geringe Gasmengen, die zuvor beim Entgasen nicht aus dem Wasser entfernt wurden, können dabei freigesetzt werden.

noch ein sehr kleines Gasvolumen V_{Gas} in der Meßzelle befinden. Es wird der Einfachheit halber angenommen, daß sich dieses Gasvolumen vollständig im theoretischen Meßzellenvolumen befinde. Zur Bestimmung des Gasvolumens ist gemäß Bild 2.7 außerhalb des Thermostaten eine kalibrierte Glaskapillare angebracht. Hier läßt man den Füllstand beim Umgebungsdruck p_U ab*. Anschließend wird ein leichter Überdruck ($p_{\text{Ko}} \sim 0.1 \text{ MPa}$) aufgegeben. Dabei sinkt der Wasserstand um das Kompressionsvolumen V_{Ko} ab. Das Kompressionsvolumen V_{Ko} resultiert aus einer Volumenverminderung des eingeschlossenen Gasvolumens wie auch des Füllwassers. Die Druckdehnung der Meßzelle kann vernachlässigt werden.

$$V_{\text{Ko}} = (V_{\text{Ko}})_W + (V_{\text{Ko}})_{\text{Gas}} \quad (2.18)$$

Die Volumenverminderung des Füllwassers kann rechnerisch abgeschätzt werden [19-21]. Sie beträgt unter diesen Bedingungen $(V_{\text{Ko}})_W = 0.015 \text{ cm}^3$. Daraus ist der auf das eingeschlossene Gas entfallende Anteil der Volumenverminderung bei sorgfältiger Versuchsdurchführung stets kleiner als $(V_{\text{Ko}})_{\text{Gas}} = 0.01 \text{ cm}^3$. Wegen der relativ niedrigen Drücke in den Zuständen 1 vor und 2 nach der Aufgabe des Kompressionsüberdruckes kann die Zustandsgleichung des idealen Gases auf das eingeschlossene Gas angewendet werden. Das gesamte Gasvolumen im Zustand 1 ist demnach

$$V_{\text{Gas}} (T_1, p_1) = \frac{(V_{\text{Ko}})_{\text{Gas}}}{1 - \frac{p_1/T_1}{p_2/T_2}} \quad (2.19)$$

Entscheidend für die Bestimmung des Nullvolumens ist der Zustand 3, in dem das Ventil 28 geschlossen wird. Wegen der langen Versuchsdauer können sich die Zustandsgrößen in den Zuständen 1

* Die Drücke in den Zuständen 1 und 2 werden entsprechend den Höhen h_1 und h_2 über der Druckbezugsebene korrigiert.

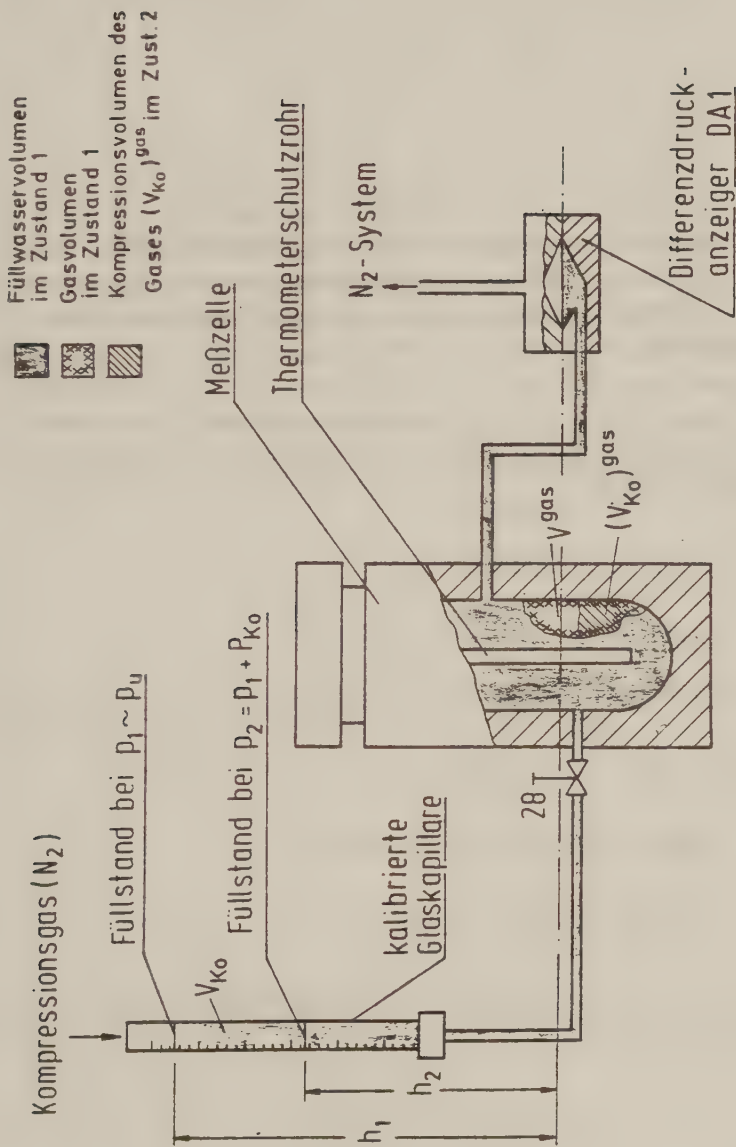


Bild 2.7 : Zur Bestimmung des Gasvolumens.

und 3 unterscheiden. Für die Bestimmung des Gasvolumens muß dies berücksichtigt werden.

$$V_{\text{Gas}}(T_3, p_3) = \frac{p_1/T_1}{p_3/T_3} \cdot \frac{(V_{\text{Ko}})_{\text{Gas}}}{1 - \frac{p_1/T_1}{p_2/T_2}} \quad (2.20)$$

Das zu diesem Zeitpunkt in der Meßzelle befindliche Wasser wird nach vollständiger Überführung* in den vorbereiteten Wägebälter gewogen. Die im Zustand 3 in der Meßzelle befindliche Wassermasse $(m_G)_W$ ergibt sich aus der Differenzwägung des leeren und gefüllten Wägebälters. Da die Temperaturen von Meßzelle und Differenzdruckanzeiger geringfügig voneinander abweichen können, werden die entsprechenden Korrekturen hierfür gleich berücksichtigt. Aufgrund der zuvor getroffenen Annahmen kann man die Massen des Wassers im Differenzdruckanzeiger und im Rohr schnell angeben.

$$(m_{\text{DA}})_W = \rho_W(T_{\text{DA},3}, p_3) \cdot V_{\text{DA}} \quad (2.21)$$

$$(m_R)_W = 0.5 [\rho_W(T_3, p_3) + \rho_W(T_{\text{DA}}, p_3)] \cdot V_R \quad (2.22)$$

Somit befindet sich im theoretischen Meßzellenvolumen die Wassermasse

$$m_W = (m_G)_W - (m_{\text{DA}})_W - (m_R)_W \quad (2.23)$$

Das Volumen, das diese Masse einnimmt, ist

$$V_W(T_3, p_3) = \frac{m_W}{\rho_W(T_3, p_3)} \quad (2.24)$$

Zur Bestimmung des theoretischen Meßzellenvolumens muß das Gasvolumen hinzugefügt werden.

$$V(T_3, p_3) = V_W(T_3, p_3) + V_{\text{Gas}}(T_3, p_3) \quad (2.25)$$

* Dazu wird die Meßzelle erwärmt (ca. 423 K), der Wägebälter wird gekühlt.

Es ist noch zu berücksichtigen, daß sich die Wertepaare (T_3, p_3) und (T_0, p_0) geringfügig unterscheiden können. Daher ergibt sich das theoretische Meßzellenvolumen im Referenzzustand (Nullvolumen) aus Gleichung (2.26).

$$\begin{aligned} V_0 &= V(T_0, p_0) \\ &= V(T_3, p_3) \left[1 + 4.884 \cdot 10^{-5} \frac{T_0 - T_3}{K} + 2.464 \cdot 10^{-5} \frac{p_0 - p_3}{\text{MPa}} \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

Wegen der besonderen Bedeutung des Nullvolumens der Meßzelle für sämtliche p , ρ , T -Messungen, wurden fünf voneinander unabhängige Messungen durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 wiedergegeben.

Nr.	Meßergebnisse
1.	349.9030 cm ³
2.	349.8977 cm ³
3.	349.8960 cm ³
4.	349.8896 cm ³
5.	349.8993 cm ³
Mittelwert	349.8971 cm ³

Tabelle 2.3: Meßergebnisse für das Nullvolumen der Meßzelle

Der Mittelwert dieser fünf Einzelergebnisse wird für das Nullvolumen übernommen. Aufgrund unvermeidbarer Meßfehler streuen die Meßergebnisse. Diese Streuungen sind Folge zufälliger Fehler. Als ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Werte kann der Vertrauensbereich für 99 %-ige statistische Sicherheit angesehen werden.

$$(\Delta V_0)_{\text{Rep}} = \pm 0.012 \text{ cm}^3 \quad (2.27)$$

Die Unsicherheit des Nullvolumens wird später detailliert abgeschätzt.

2.6.2. Die Masse des Versuchsstoffes

Zur Bestimmung der Masse wird ein zuvor sorgfältig evakuierter Wägebehälter mit dem Versuchsstoff gefüllt und gewogen. Es stehen je nach Bedarf zwei Wägebehälter zur Verfügung*. Hierbei handelt es sich jeweils um einen kugelförmigen Edelstahlbehälter, an den eine spiralenförmig gebogene Rohrwendel angeschlossen ist (siehe Bild 2.8). Die wichtigsten Daten der Wägebehälter gibt Tabelle 2.4 wieder.

Wägebehälter	1	2
Leergewicht m_{leer}	636 g	715 g
Innenvolumen V_i	375 cm ³	402 cm ³
Außenvolumen V_a	452 cm ³	494 cm ³
zul. Innendruck $p_{\text{zul.}}$ bei 450 K	2 MPa	2 MPa

Tabelle 2.4: Die wichtigsten Daten der Wagebehälter

Zur Wägung stehen zwei Waagen mit unterschiedlichem Belastungsvermögen bereit. Massen bis 1000 g werden mit Waage 1 (Mettler B5 C1000) bestimmt. Für Massen bis 1500 g dient Waage 2. Hierbei handelt es sich

* Das Innenvolumen der Wägebehälter ist so gewählt, daß der Versuchsstoff auch für die Isochoren höchster Dichte im Wägebehälter bei Raumtemperatur noch zweiphasig auftritt. Andererseits war die Forderung zu erfüllen, daß alle zu wiegenden Massen (Wägebehälter einschl. Versuchsstoff) nicht über 1000 g gehen, so daß hier alle Wägungen mit der genaueren Waage 1 (Maximalbelastung 1000 g) durchgeführt werden konnten.

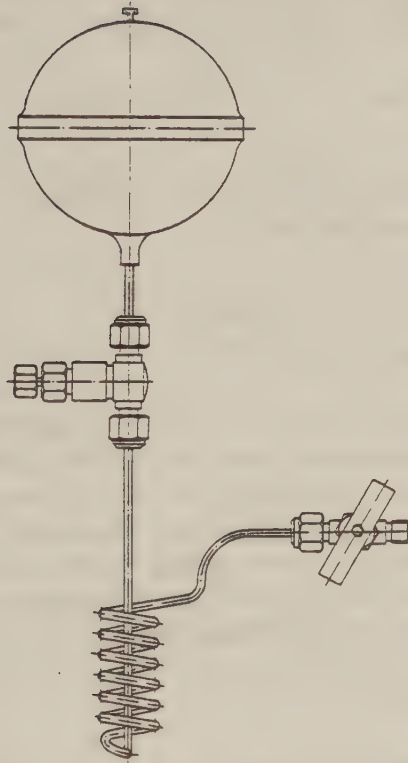


Bild 2.8 : Der Wägebehälter

um eine entsprechend modifizierte Mettler-B4-C1000-Waage*. Die Wägungen wurden jeweils bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Für die Einzelmessung folgt die gesuchte Masse m aus dem angezeigten Skalenwert m_{SK} unter Berücksichtigung von Auftriebseffekten, die den Wägebehälter wie

* Für die hier berichteten Meßergebnisse wurde ausschließlich die etwas genauere Waage 1 benutzt.

auch die eingebauten Schaltgewichte der Waage (mit der Dichte ρ_{SG}) betreffen, aus dem Kräftegleichgewicht am Waagebalken [22].

$$m = m_{SK} \left[1 - \frac{\rho_L(T, p, \phi)}{\rho_{SG}} \right] - V_a \cdot \rho_L(T, p, \phi) \quad (2.28)$$

Die Dichte der feuchten Luft im Umgebungszustand kann mit Gleichung (2.29) berechnet werden*.

$$\frac{\rho_L(T, p, \phi)}{\text{g cm}^{-3}} = 3.446 \frac{\text{p/MPa}}{\text{T/K}} \quad (2.29)$$

Der gefüllte Wägebehälter wird anschließend gemäß Bild 2.5 mit der Meßzelle verbunden. Durch gezielte Temperierung gelangt der Versuchsstoff fast vollständig in die Meßzelle. Nach Schließen von Ventil 28 verbleibt ein kleiner Rest des Versuchsstoffes in der Rohrleitung. Durch Eintauchen der Rohrwendel in flüssigen Stickstoff kann dieser Anteil vollständig rückkondensiert werden. Anschließend findet eine erneute Wägung des Wägebehälters statt. Die Differenz beider Wägungen liefert die in das Meßvolumen eingebrachte Gesamtmasse m_G des Versuchsstoffes.

Im theoretischen Meßzellenvolumen V befindet sich die Masse

$$m = m_G - m_{DA} - m_R \quad (2.30)$$

* Die Gleichung basiert auf der Annahme, daß feuchte Luft im Umgebungszustand wie eine Mischung idealer Gase behandelt werden kann. Für Temperaturen zwischen 285 und 300 K folgt:

$$\frac{\rho_L(T, p, \phi)}{\text{g cm}^{-3}} = 3.4836 \frac{\text{p/MPa}}{\text{T/K}} \{ 1 - [0.024 + 0.0015 \left(\frac{T}{K} - 293.15 \right)] \phi \}$$

In den klimatisierten Laborräumen wird eine nahezu konstante relative Luftfeuchtigkeit von $\phi=0.45$ aufrechterhalten. Damit vereinfacht sich diese zu Gleichung (2.29).

Die Masse m_{DA} des Versuchsstoffes im Differenzdruckanzeigergerät kann mit Hilfe einer vorläufigen Zustandsgleichung bestimmt werden.

$$m_{DA} = V_{DA} \cdot \rho_{vorl.}(T_{DA}, p) \quad (2.31)$$

In der Verbindungsrohrleitung wird ein linearer Dichteverlauf angenommen. Die Masse m_R des Versuchsstoffes ist

$$m_R = 0.5 \cdot V_R [\rho(T, p) + \rho_{vorl.}(T_{DA}, p)]. \quad (2.32)$$

Die Dichte $\rho(T, p)$ in der Meßzelle ist zunächst noch unbekannt. Dafür kann aber geschrieben werden

$$\rho(T, p) = \frac{m_G - m_{DA} - m_R}{V(T, p)} \quad (2.33)$$

so daß schließlich

$$m_R = \frac{V_R (m_G - m_{DA}) + V(T, p) V_R \cdot \rho_{vorl.}(T_{DA}, p)}{2 V(T, p) + V_R} \quad (2.34)$$

folgt.

Es ist besonders wichtig, daß der Versuchsstoff bei p, ρ, T -Messungen zu keinem Zeitpunkt im Gesamtvolumen V_G zweiphasig vorliegt. Dann kann die Stelle in der Rohrleitung, an der ein Phasensprung auftritt, nicht genau angegeben werden und die Masse m_R läßt sich nur sehr unsicher abschätzen.

2.7 Dampfdruckmessungen

Der Dampfdruck kann als Funktion der Temperatur experimentell bestimmt werden, solange der Versuchsstoff in der Meßzelle zweiphasig vorliegt. Die Masse wird am günstigsten so gewählt, daß sich in der Meßzelle ungefähr die kritische Dichte des Versuchsstoffes ergibt.

Dampfdruckmessungen können dann bis wenig unterhalb der kritischen Temperatur durchgeführt werden. Die Temperatur T_{DA} des Differenzdruckanzeigergerätes muß bei allen Dampfdruckmessungen genügend oberhalb der höchsten Meßtemperatur liegen. Der Druck, der sich dann einstellt, entspricht der niedrigsten Temperatur im System, somit der gewünschten Meßzellentemperatur T .

2.8 Bestimmung von Siededichten

Die isochoren Meßreihen können bis auf die Dampfdruckkurve extrapoliert werden*. Aus dem Schnittpunkt folgt die zu jeder Isochore gehörende Siedetemperatur T_{σ} . Hier sind einige Besonderheiten zu beachten. Es dürfen nur solche Isochoren für dieses Verfahren verwendet werden, die genügend nahe bis an die Phasengrenze vermessen wurden**. Die Masse m des Versuchsstoffes im theoretischen Meßzellenvolumen V unterliegt aufgrund der vorherigen detaillierten Beschreibung von Messung zu Messung geringfügigen Veränderungen, die hier einfach durch Spline-Funktionen zu erfassen sind. Für die vorher gefundene Siedetemperatur T_{σ} wird daraus die Masse m_{σ} berechnet. Das theoretische Meßzellenvolumen $V_{\sigma}(T_{\sigma}, p_{\sigma})$ kann ebenfalls berechnet werden. Somit folgt die zur Siedetemperatur T_{σ} gehörende Siededichte

$$\rho' = \frac{m_{\sigma}}{V(T_{\sigma}, p_{\sigma})} \quad (2.35)$$

* Jede Isochore wird als Funktion der Temperatur dargestellt.

$$p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3$$

** Messungen wurden hier nur bei Dichten $\rho \geq 1.7 \rho_c$ durchgeführt. Diese Isochoren verlaufen im p, T -Diagramm sehr steil, während die Dampfdruckkurve noch recht flach verläuft. Eine Extrapolation der Isochoren ist daher sogar über ein mehrere Kelvin betragendes Temperaturintervall mit ausreichender Sicherheit möglich. Im Einzelfall muß dies sorgfältig geprüft werden. Dazu wurden auch Rechnungen durchgeführt, wobei die jeweils untersten Isochorenmeßpunkte ausgelassen wurden, bzw. ein Polynom mit nur drei Koeffizienten benutzt wurde.

3. Meßergebnisse

3.1. Die Reinheit der Versuchsstoffe

Die hier verwendeten Proben der Versuchsstoffe besaßen entsprechend den Herstellerangaben eine Reinheit von 99.9 % und mehr. In allen Fällen wurden die Substanzen einer zusätzlichen gaschromatographischen Prüfung unterzogen. Die Herstellerangaben wurden dabei bestätigt oder gar übertroffen (siehe Tabelle 3.1).

Propan und n-Butan wurden in Stahlflaschen geliefert und konnten ohne eine weitere Reinigung verwendet werden*. Die maximalen Verunreinigungen durch Fremdstoffe sind (lt. Herstellerangaben):

$$x_{N_2} \leq 40 \text{ ppm}$$

$$x_{O_2} \leq 10 \text{ ppm}$$

$$x_{H_2O} \leq 5 \text{ ppm}$$

$$x_{CO_2} \leq 20 \text{ ppm}$$

$$x_{C_n H_m} \leq 400 \text{ ppm}$$

Sowohl n-Pentan wie auch Acetonitril wurden in Glasflaschen bezogen. Diese Stoffe wurden vor der weiteren Verwendung sorgfältig entgast [23]. Die Art der Verunreinigung des n-Pentans durch geringe Anteile an Fremdstoffen ist nicht bekannt. Für Acetonitril gibt der Hersteller einen maximalen Wassergehalt von $x_{H_2O} = 0.03 \text{ \% an}$.

Eine thermische Zersetzung der Versuchsstoffe konnte auch bei den höchsten Meßtemperaturen in keinem Fall festgestellt werden. Thomas und Harrison [44] haben Messungen mit Propan bei Temperaturen bis 623 K durchgeführt und bemerkten keine Veränderung des Stoffes. Eine Probe n-Butan,

* Die Probe wurde der flüssigen Phase entnommen, so daß der Anteil der leichterflüchtigen Verunreinigungen besonders gering ist.

Stoff	Propan	n-Butan	n-Pentan	Acetonitril
Hersteller	Deutsche L'Air Liquide	Deutsche L'Air Liquide	Phillips Petroleum International	Merck AG
Reinheit (lt. Herstellerangabe)	99.954 Vol.-%	99.952 Vol.-%	99.96 Mol.-%	99.9 Mol.-%*
Reinheit (lt. gaschromat. Unter- suchung)	99.97 Fl.-%	99.99 Fl.-%	99.96 Fl.-%	99.98 Fl.-%
Labor	Univ. Dortmund Inst. für Techn. Chemie	RU Bochum Inst. für Analyt. Chemie	RU Bochum Inst. für Thermo- und Fluiddynamik	RU Bochum Inst. für Thermo- und Fluiddynamik
Verfahren	Wärmeleitfähig- keitsdetektor	Flammenionisations- detektor	Flammenionisations- detektor	Flammenionisations- detektor
zusätzliche Reinigung	keine (Lieferung in Stahlflaschen)	keine (Lieferung in Stahlflaschen)	Entgasung	Entgasung

Tabelle 3.1: Die Reinheit der Versuchsstoffe (*die in den Firmenprospekten ausgedruckte Reinheit ist 99.7 Mol.-%. Laut telefonischer Rücksprache waren die Verunreinigungen während der letzten Jahre sogar deutlich niedriger als 0.1 Mol.-%)

die über längere Zeit einer Temperatur von 573 K ausgesetzt war, zeigte bei einer anschließenden gaschromatographischen Prüfung keine Veränderung. Dies bestätigen auch die Hinweise von Beattie et al. [114]. In gewissen Zeitabständen ist für n-Pentan die Isochore $\rho \sim 0.55 \text{ g cm}^{-3}$ mehrfach gemessen worden. Zwischenzeitlich wurde die Probe mehrfach auf 573 K erhitzt. Hinweise auf eine thermische Zersetzung konnten nicht gefunden werden (vergl. Kap. 4.5). Francesconi et al. [145] berichten über eine geringfügige thermische Zersetzung des Acetonitrils bei Temperaturen oberhalb von 523 K, die sich durch eine leichte Gelbfärbung der Substanz bemerkbar macht. Bei gaschromatographischer Prüfung konnte aber keine Veränderung festgestellt werden. Hier wurde die höchste Meßtemperatur auf 523 K begrenzt.

3.2. Meßergebnisse mit flüssigem Propan

Der Dampfdruck von flüssigem Propan ist an fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 300 und 357 K neu bestimmt worden. Die Temperatur T_{DA} des Differenzdruckanzeigegerätes DA1 wurde während der Messungen auf etwa 420 K gehalten. Eine unkontrollierte Kondensation im Differenzdruckanzeigegerät oder in der Verbindungsrohrleitung ist somit ausgeschlossen. Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen sind in Tabelle 3.2 wiedergegeben.

T/K	p_{σ} /MPa
300.357	1.0067
313.202	1.3706
328.602	1.9247
343.066	2.5812
356.966	3.3604

Tabelle 3.2 : Neue Dampfdruckmeßergebnisse
mit flüssigem Propan

Entlang sechs unterschiedlicher Isochoren mit 2- bis 2.6-facher kritischer Dichte wurden die thermischen Zustandsgrößen des flüssigen Propan's bei Drücken bis 60 MPa gemessen. Die Temperatur des Differenzdruckanzeigergerätes DA1 wurde auf 330 K (Isochoren 1 bis 3) und 360 K (Isochoren 4 bis 6) gehalten. Die Ergebnisse der neuen p, ρ, T -Messungen sind in Tabelle 3.3 abgedruckt. Anschaulich werden die Meßwerte in Bild 3.1 dargestellt.

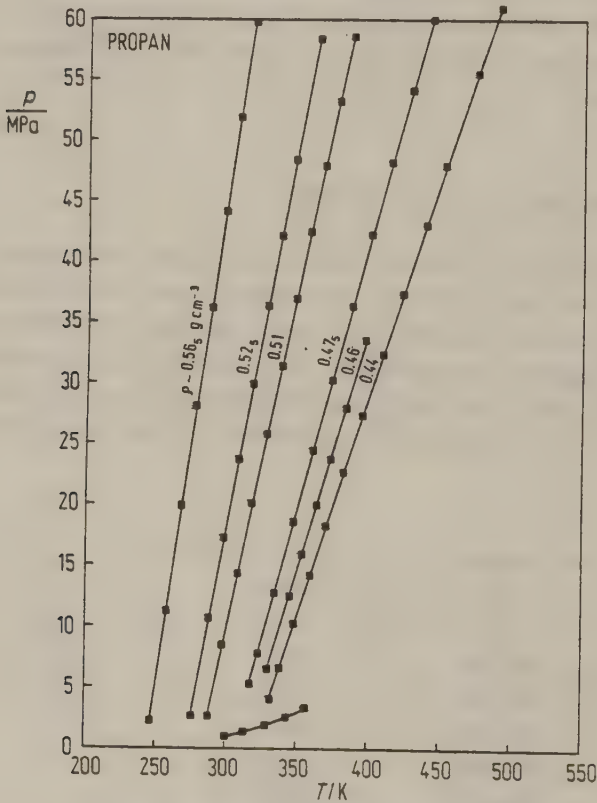


Bild 3.1 : Die neuen p, ρ, T - und Dampfdruckmeßergebnisse für Propan im p, T -Diagramm.

p/MPa	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$	T/K	p/MPa	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$	T/K
Isochore 1 :			Isochore 4 :		
2.2352	0.56474	247.129	5.3148	0.47524	317.561
11.235	0.56424	257.714	7.8145	0.47502	323.129
19.860	0.56378	268.075	12.759	0.47463	334.133
28.045	0.56336	278.061	18.590	0.47420	347.168
36.164	0.56294	288.076	24.437	0.47378	360.319
44.112	0.56253	298.037	30.225	0.47337	373.425
51.929	0.56212	307.942	36.325	0.47294	387.378
59.773	0.56171	318.127	42.271	0.47252	401.122
Isochore 2 :			48.243	0.47209	415.088
2.7333	0.52905	276.036	54.169	0.47166	429.109
10.674	0.52855	288.062	60.039	0.47124	443.124
17.243	0.52816	298.116	Isochore 5 :		
23.683	0.52779	308.076	6.5197	0.46061	329.274
29.870	0.52743	317.735	12.588	0.46001	344.286
36.348	0.52705	328.002	16.006	0.45973	352.749
42.099	0.52672	337.220	20.052	0.45941	362.771
48.418	0.52635	347.450	23.843	0.45912	372.200
58.342	0.52576	363.805	27.998	0.45880	382.576
Isochore 3 :			31.659	0.45852	391.785
2.6941	0.51249	288.109	33.604	0.45838	396.698
8.5442	0.51210	298.094			
14.411	0.51173	308.165			
20.124	0.51138	318.070			
25.815	0.51103	328.029			
31.399	0.51068	337.993			
36.975	0.51033	347.985			
42.477	0.50999	357.949			
47.912	0.50965	367.909			
53.311	0.50931	377.878			
58.644	0.50898	387.805			

p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K	p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K
Isochore 6 :					
4.0858	0.44556	331.115	32.429	0.44319	409.195
6.6128	0.44529	338.095	37.389	0.44280	423.082
10.239	0.44496	348.045	43.067	0.44235	439.151
14.252	0.44463	359.032	47.962	0.44196	453.127
18.273	0.44430	370.045	55.601	0.44135	475.239
22.685	0.44395	382.180	60.941	0.44092	490.839
27.375	0.44359	395.124			

Tabelle 3.3 : Neue p, ρ ,T-Meßergebnisse mit flüssigem Propan.

Die Extrapolation der für Propan gemessenen Isochoren auf den zugehörigen Siedezustand liefert die in Tabelle 3.4 wiedergegebenen Siededichten*.

T/K	$\rho'/\text{g cm}^{-3}$
244.67	0.56486
272.52	0.52920
284.52	0.51264
308.31	0.47561
324.56	0.44582

Tabelle 3.4 : Extrapolierte Siededichten für Propan.

* Für die Isochore $\rho \sim 0.46 \text{ g cm}^{-3}$ ist eine Extrapolation auf den Siedezustand unterblieben, da der Abstand zur Phasengrenze zu hoch ist.

3.3. Meßergebnisse mit flüssigem n-Butan

An zwölf Temperaturen zwischen 320 und 423 K sind neue Messungen des Dampfdruckes von flüssigem n-Butan durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 abgedruckt. Für die Dauer der Dampfdruckmessungen wurde die Temperatur des Differenzdruckanzeigerates DA1 mit 457 K gewählt.

T/K	p_G /MPa
319.973	0.45665
329.979	0.59089
340.038	0.75323
350.167	0.94838
359.992	1.1706
370.059	1.4401
379.998	1.7403
389.986	2.0912
400.251	2.5043
409.957	2.9518
416.994	3.3143
419.923	3.4766
423.115	3.6620

Tabelle 3.5 : Neue Dampfdruckmeßergebnisse
mit flüssigem n-Butan.

Bei reduzierten Dichten von 1.7 bis 2.8 wurden die thermischen Zustandsgrößen von flüssigem n-Butan auf zwölf unterschiedlichen Isochoren experimentell bestimmt. Es wurden Drücke bis 60 MPa gemessen. Die Resultate gibt Tabelle 3.6 wieder. Die Lage aller Meßwerte für n-Butan zeigt anschaulich Bild 3.2.

p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K	p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K
Isochore 1 :			53.744	0.58862	358.094
0.83171	0.63223	243.359	60.350	0.58821	368.132
5.3577	0.63198	248.013	Isochore 4 :		
10.546	0.63171	253.375	1.3635	0.56885	303.224
15.387	0.63147	258.397	4.4034	0.56864	308.076
24.597	0.63099	268.172	10.684	0.56823	318.176
33.878	0.63052	278.186	16.578	0.56786	327.746
42.996	0.63005	288.192	22.891	0.56746	338.156
51.764	0.62959	297.977	28.830	0.56708	347.989
60.576	0.62912	308.006	34.896	0.56669	358.204
Isochore 2 :			40.672	0.56632	368.023
0.92126	0.61315	262.430	46.554	0.56593	378.148
0.92289	0.61314	262.435	52.298	0.56555	388.167
5.8757	0.61286	268.266	57.909	0.56518	398.071
12.482	0.61249	276.095	Isochore 5 :		
18.332	0.61218	283.116	1.6032	0.55087	318.470
26.559	0.61173	293.118	4.9101	0.55064	324.465
34.624	0.61129	303.100	9.6836	0.55031	333.150
44.087	0.61076	315.007	15.108	0.54994	343.091
51.980	0.61032	325.128	20.503	0.54957	353.069
59.907	0.60987	335.460	25.884	0.54921	363.109
Isochore 3 :			31.121	0.54885	373.105
1.4281	0.59175	283.258	36.344	0.54849	383.034
5.1520	0.59152	288.351	41.538	0.54813	393.049
12.289	0.59109	298.160	46.703	0.54777	403.105
19.488	0.59066	308.215	51.684	0.54742	412.937
26.468	0.59025	318.105	56.670	0.54706	422.876
33.452	0.58984	328.125	59.265	0.54687	428.150
40.284	0.58943	338.068			
47.107	0.58902	348.154			

p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K	p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K
Isochore 6 :			30.725	0.49106	438.188
4.0606	0.52575	342.799	36.111	0.49058	453.198
8.6196	0.52481	353.055	41.468	0.49011	468.282
13.143	0.52435	363.025	47.021	0.48961	484.092
17.665	0.52396	373.000	52.421	0.48913	499.649
23.335	0.52349	385.555	56.371	0.48877	511.292
28.864	0.52305	397.932	59.853	0.48845	521.631
34.754	0.52258	411.107	Isochore 9 :		
40.015	0.52217	423.152	4.0472	0.46886	380.263
45.467	0.52174	435.727	7.4228	0.46800	391.360
51.026	0.52129	448.661	11.056	0.46753	403.091
55.170	0.52096	458.412	16.769	0.46692	421.472
59.991	0.52057	469.832	23.263	0.46627	442.428
Isochore 7 :			29.611	0.46566	463.049
3.2981	0.50892	353.192	35.743	0.46507	483.127
7.3959	0.50856	363.166	41.753	0.46449	503.097
11.502	0.50821	373.175	47.685	0.46391	522.984
17.004	0.50776	386.619	51.579	0.46353	536.185
21.752	0.50738	398.304	55.094	0.46318	548.232
31.771	0.50656	423.196	60.294	0.46266	566.145
37.756	0.50608	438.257	Isochore 10 :		
45.540	0.50544	458.171	3.9896	0.45187	389.154
51.318	0.50496	473.122	6.4268	0.45119	398.174
60.059	0.50422	496.090	9.1646	0.45073	408.187
Isochore 8 :			13.304	0.45023	423.137
4.4730	0.49407	366.176	17.454	0.44977	438.095
7.3272	0.49334	374.117	21.605	0.44933	453.076
10.786	0.49291	383.582	25.848	0.44889	468.467
16.072	0.49238	397.965	30.187	0.44845	484.268
20.828	0.49194	410.946	33.980	0.44806	498.260
25.226	0.49154	423.000	38.083	0.44764	513.420

p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K	p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K
42.066	0.44723	528.294	Isochore 12 :		
46.033	0.44681	543.336	4.4431	0.39653	413.720
Isochore 11 :			6.6678	0.39585	425.685
4.0826	0.43345	398.093	8.9362	0.39543	437.678
7.0553	0.43264	410.531	11.608	0.39504	451.614
10.115	0.43217	423.130	14.501	0.39465	466.610
14.988	0.43157	442.986	17.450	0.39426	481.841
19.948	0.43100	463.142	20.536	0.39387	497.763
24.834	0.43046	483.066	23.435	0.39351	512.749
29.741	0.42992	503.175	26.343	0.39315	527.829
34.473	0.42941	522.764	29.227	0.39279	542.858
37.042	0.42913	533.414	32.087	0.39244	557.823
41.745	0.42861	553.091	34.947	0.39208	572.859
46.445	0.42809	572.959			

Tabelle 3.6 : Neue p, ρ ,T-Meßergebnisse mit flüssigem n-Butan.

Die Temperatur des Differenzdruckanzeigergerätes betrug während dieser Messungen 330 K (Isochoren 1 bis 5), 388 K (Isochore 7) und 458 K (Isochoren 6 und 8 bis 12). Die Wahl der Temperatur $T_{\text{DA}} = 458 \text{ K}$ garantiert sehr sichere Resultate entlang dieser Isochoren im Bereich höherer Drücke ($p > 6 \text{ MPa}$), während die jeweils untersten Meßpunkte mit erhöhten Unsicherheiten behaftet sein können, da die Dichteunterschiede zwischen Meßzelle und Differenzdruckanzeigergerät groß sind (vergl. Kap. 4.). Die davon betroffenen Meßwerte sind in Bild 3.2 durch offene Symbole gekennzeichnet.

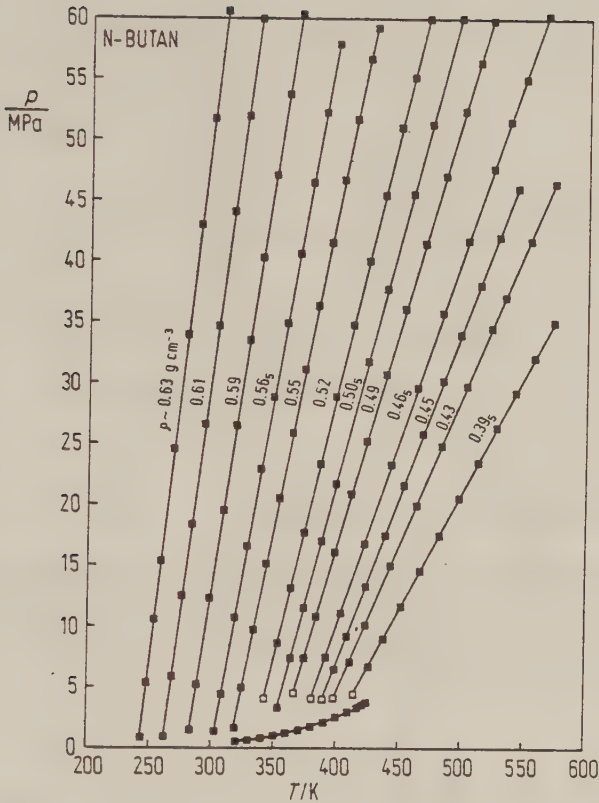


Bild 3.2 : Die neuen p, ρ, T - und Dampfdruckmeßergebnisse für n-Butan im p, T -Diagramm (für die mit $\square$ gekennzeichneten Meßwerte gelten geringfügig höhere Unsicherheiten).

Zur Ermittlung von Siededichten wurden nur die Isochoren (1 bis 5, 7) herangezogen, für die die Temperatur des Differenzdruckanzeigerätes 330 bzw. 388 K betrug. Tabelle 3.7 gibt die extrapolierten Siededichten für n-Butan an.

T/K	$\rho' / \text{g cm}^{-3}$
242.54	0.63228
261.43	0.61319
281.51	0.59183
301.48	0.56892
316.33	0.55096
335.30	0.52645
347.37	0.50913

Tabelle 3.7 : Extrapolierte Siededichten
für n-Butan.

3.4. Meßergebnisse mit flüssigem n-Pentan

Dampfdruckmessungen mit flüssigem n-Pentan sind an 14 Temperaturen zwischen 350 und 460 K durchgeführt worden, wobei das Differenzdruck-anzeigegerät DA1 auf 513 K gehalten wurde. Tabelle 3.8 gibt die Ergebnisse dieser Messungen wieder.

T/K	$p_{\text{O}} / \text{MPa}$	T/K	$p_{\text{O}} / \text{MPa}$
349.896	0.33878	420.241	1.5120
359.991	0.43613	430.260	1.7984
369.953	0.55135	440.284	2.1246
379.938	0.68833	445.283	2.3029
389.995	0.85022	450.318	2.4947
400.049	1.0395	455.250	2.6948
410.066	1.2573	460.271	2.9127

Tabelle 3.8 : Neue Dampfdruckmeßergebnisse mit flüssigem n-Pentan.

Bei reduzierten Dichten von 1.8 bis 2.9 sind die thermischen Zustandsgrößen des flüssigen n-Pentans experimentell bestimmt worden, wobei Drücke bis 60 MPa gemessen wurden. Die Temperaturen im Differenzdruckanzeigegerät DA1 betrugen dabei 330 K (Isochoren 2 bis 5), 360 K (Isochore 1), 378 K (Isochore 6), 428 K (Isochoren 7 bis 9), 438 K (Isochoren 10 bis 11) und 463 K (Isochore 12). Entlang der Isochoren 6 bis 8 zeigen die Meßwerte annähernd gleiche Dichte ($\rho \sim 0.55 \text{ g cm}^{-3}$). Diese Ergebnisse geben wertvolle Hinweise auf die Reproduzierbarkeit isochorer Meßwerte (siehe

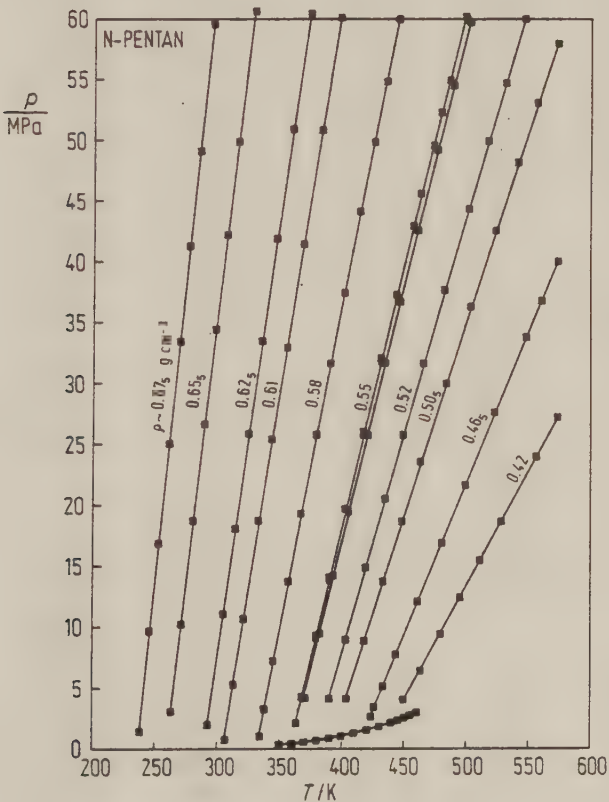


Bild 3.3 : Die neuen p, ρ, T - und Dampfdruckmeßergebnisse für n-Pentan im p, T -Diagramm.

Kapitel 4.5.). In Tabelle 3.9 sind die Ergebnisse der neuen p,ρ,T-Messungen mit flüssigem n-Pentan abgedruckt. Die Meßwerte sind anschaulich in Bild 3.3 im p,T-Diagramm dargestellt.

p/MPa	ρ/g cm ⁻³	T/K	p/MPa	ρ/g cm ⁻³	T/K
Isochore 1 :			33.448	0.62726	335.242
1.4041	0.67873	238.373	41.862	0.62675	347.114
9.6226	0.67829	246.142	50.889	0.62618	360.086
16.827	0.67792	253.037	60.437	0.62557	374.079
25.028	0.67749	260.939	Isochore 4 :		
33.408	0.67706	269.263	0.74662	0.61385	306.382
41.251	0.67665	277.104	5.2793	0.61357	313.074
49.092	0.67623	285.099	10.649	0.61322	321.026
59.607	0.67567	295.974	18.639	0.61271	332.994
Isochore 2 :			25.349	0.61228	343.197
3.0594	0.65775	263.217	32.923	0.61179	354.867
10.223	0.65736	271.025	41.418	0.61124	368.160
18.652	0.65689	280.383	50.828	0.61061	383.179
26.596	0.65646	289.247	60.100	0.60999	398.251
34.413	0.65603	298.118	Isochore 5 :		
42.190	0.65559	307.193	1.0253	0.58492	334.227
49.846	0.65516	316.211	3.2078	0.58477	338.112
60.632	0.65455	329.156	7.1689	0.58449	345.244
Isochore 3 :			13.690	0.58403	357.044
1.9578	0.62917	292.521	19.256	0.58364	367.238
11.024	0.62863	304.560	25.732	0.58317	379.221
18.022	0.62820	313.994	31.594	0.58276	390.185
25.839	0.62773	324.704	37.386	0.58233	401.143

p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K	p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K
44.147	0.58184	414.115	Isochore 8 :		
49.797	0.58142	425.088	4.1763	0.55096	370.426
54.860	0.58104	435.025	9.3952	0.55049	382.313
59.996	0.58065	445.221	14.140	0.55009	393.187
Isochore 6 :			19.387	0.54965	405.282
2.0914	0.55390	363.374	25.708	0.54912	419.986
4.3206	0.55372	368.327	31.679	0.54861	434.027
9.2805	0.55331	379.391	36.641	0.54820	445.815
14.003	0.55293	389.980	42.536	0.54770	459.973
19.585	0.55247	402.592	49.182	0.54713	476.127
25.914	0.55196	417.027	54.510	0.54667	489.249
31.984	0.55146	431.028	59.824	0.54620	502.496
37.164	0.55104	443.103	Isochore 9 :		
45.602	0.55033	463.037	4.0858	0.52610	390.256
52.291	0.54977	479.090	8.9013	0.52563	403.254
60.199	0.54909	498.382	14.808	0.52508	419.239
Isochore 7 :			20.460	0.52456	434.633
4.2128	0.55345	368.358	25.711	0.52407	449.020
9.1066	0.55302	379.318	31.566	0.52353	465.244
13.845	0.55262	389.993	37.644	0.52297	482.268
19.573	0.55214	402.974	44.326	0.52235	501.213
25.725	0.55163	417.057	49.910	0.52182	517.248
31.762	0.55112	431.023	54.713	0.52136	531.202
36.928	0.55069	443.092	60.021	0.52085	546.787
42.889	0.55019	457.176	Isochore 10 :		
49.553	0.54963	473.126	4.0552	0.50811	403.645
54.909	0.54917	486.122	8.7750	0.50761	418.073
59.924	0.54873	498.415	13.675	0.50711	433.035
			18.626	0.50662	448.218

p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K	p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K
23.462	0.50614	463.123	21.577	0.46620	499.092
29.886	0.50551	483.103	27.536	0.46552	523.041
36.222	0.50488	503.011	33.688	0.46481	547.993
42.534	0.50425	523.115	36.714	0.46446	567.373
48.126	0.50368	541.141	39.914	0.46409	573.534
53.058	0.50318	557.212			
57.948	0.50267	573.339			
Isochore 11 :			Isochore 12 :		
2.6271	0.46844	423.325	4.0161	0.42442	450.271
3.3524	0.46834	426.271	6.3911	0.42403	463.249
5.0763	0.46812	433.230	9.3640	0.42360	479.220
7.6435	0.46781	443.528	12.353	0.42318	495.134
12.029	0.46729	461.017	15.364	0.42277	511.099
16.800	0.46674	480.016	18.585	0.42233	528.157
			23.905	0.42161	556.422
			27.101	0.42118	573.480

Tabelle 3.9 : Neue p, ρ , T-Meßergebnisse mit flüssigem n-Pentan.

Die Extrapolation der gemessenen Isochoren liefert die in Tabelle 3.10 abgedruckten Siededichten.

T/K	$\rho'/\text{g cm}^{-3}$
237.06	0.67880
259.92	0.65791
290.01	0.62928
305.42	0.61390
332.78	0.58498
359.70	0.55404
359.95	0.55378
362.01	0.55129
381.20	0.52643
394.13	0.50844
418.67	0.46859
439.76	0.42473

Tabelle 3.10 : Extrapolierte Siededichten
für n-Pentan.

3.5. Meßergebnisse mit flüssigem Acetonitril

Der Dampfdruck des flüssigen Acetonitrils ist für 19 Temperaturen zwischen 353 und 515 K neu bestimmt worden. Es wurden zwei voneinander unabhängige Meßreihen durchgeführt. Die Temperatur des Differenzdruckanzeigegerätes DA1 betrug 458 K (bei Messungen von 353 bis 443 K) und 533 K (bei Messungen von 433 bis 515 K). Unterschiede zwischen beiden Meßreihen sind nicht feststellbar (vergl. Kap. 5.5). Messungen bei Temperaturen über 515 K wurden nicht durchgeführt, da nicht sicher auszuschließen war, daß in der Verbindungsrohrleitung zwischen Meßzelle und Differenzdruckanzeigegerät DA1 eine niedrigere Temperatur als in der Meßzelle herrscht. Tabelle 3.11 nennt die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen mit flüssigem Acetonitril.

T/K	p_{σ} /MPa
353.345	0.09681
373.334	0.17560
393.073	0.29696
403.183	0.38048
413.329	0.48245
428.270	0.66782
433.251	0.74130
433.315	0.74214
443.217	0.90595
443.231	0.90643
451.234	1.0585
459.222	1.2294
467.197	1.4195
475.309	1.6369
483.170	1.8719
491.187	2.1379
499.125	2.4294
507.173	2.7570
515.264	3.1214

Tabelle 3.11 : Neue Dampfdruckmeßergebnisse
mit flüssigem Acetonitril

Entlang neun unterschiedlicher Isochoren wurden die thermischen Zustandsgrößen von flüssigem Acetonitril bei Drücken bis 60 MPa neu bestimmt. Die reduzierten Dichten variierten zwischen 2.4 und 3.5. Im Differenzdruckanzeigergerät betrugen die Temperaturen 330 K (Isochoren 1 bis 3), 387 K (Isochoren 4 bis 6) und 460 K (Isochoren 7 bis 9). Die neuen p, ρ, T -Meßergebnisse mit flüssigem Acetonitril gibt Tabelle 3.12 wieder. In Bild 3.4 sind die Meßergebnisse anschaulich im p, T -Diagramm dargestellt.

p/MPa	$\rho/\text{g. cm}^{-3}$	T/K	p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K
Isochore 1 :			39.800	0.77448	333.185
1.8798	0.82179	256.829	46.348	0.77411	339.139
8.7437	0.82144	261.580	52.872	0.77374	345.128
15.222	0.82112	266.100	59.832	0.77334	351.597
20.837	0.82084	270.053	Isochore 4 :		
26.469	0.82055	274.058	0.62954	0.75062	322.381
32.054	0.82027	278.033	4.1317	0.75041	325.809
39.031	0.81992	283.033	11.041	0.75000	332.640
45.836	0.81957	287.987	18.529	0.74956	340.098
52.641	0.81922	292.965	25.805	0.74913	347.433
59.686	0.81885	298.182	32.658	0.74872	354.391
Isochore 2 :			39.329	0.74833	361.219
0.87196	0.79723	279.587	46.206	0.74791	368.338
5.9042	0.79696	283.504	52.715	0.74752	375.106
12.207	0.79663	288.458	60.244	0.74707	383.022
18.494	0.79630	293.451	Isochore 5 :		
24.714	0.79597	298.405	0.78642	0.71285	355.658
32.101	0.79558	304.354	5.0074	0.71258	360.656
39.021	0.79521	309.993	10.454	0.71223	367.137
45.566	0.79486	315.356	16.264	0.71186	374.088
52.796	0.79447	321.359	22.227	0.71148	381.265
60.236	0.79406	327.577	28.753	0.71106	389.202
Isochore 3 :			36.087	0.71059	398.150
0.87182	0.77662	298.817	43.374	0.71012	407.148
6.6355	0.77631	303.784	50.577	0.70965	416.119
12.348	0.77600	308.765	59.621	0.70905	427.499
19.682	0.77559	315.195			
26.441	0.77522	321.190			
33.122	0.77485	327.162			

p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K	p/MPa	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	T/K
Isochore 6 :			Isochore 8 :		
0.58017	0.68664	377.209	1.8919	0.59455	446.177
5.7713	0.68629	384.192	6.1421	0.59417	455.216
11.666	0.68589	392.173	10.414	0.59380	464.279
18.271	0.68545	401.163	14.634	0.59343	473.233
24.826	0.68500	410.140	19.315	0.59303	483.192
31.339	0.68456	419.116	24.004	0.59263	493.184
37.799	0.68412	428.104	28.621	0.59224	503.086
44.207	0.68368	437.081	33.330	0.59184	513.185
52.112	0.68314	448.248	37.984	0.59144	523.202
59.802	0.68260	459.220			
Isochore 7 :			Isochore 9 :		
2.1693	0.62620	425.516	2.2378	0.57460	459.123
7.5078	0.62575	435.196	6.0746	0.57423	468.145
12.982	0.62531	445.151	9.9333	0.57388	477.119
18.455	0.62487	455.132	13.743	0.57354	486.098
23.915	0.62444	465.128	17.584	0.57319	495.072
29.389	0.62401	475.197	21.516	0.57284	504.285
34.688	0.62359	485.054	25.324	0.57250	513.260
40.125	0.62315	495.136	29.547	0.57213	523.166
44.943	0.62277	504.144			
50.259	0.62234	514.123			
55.002	0.62196	523.066			

Tabelle 3.12 : Neue p, ρ , T-Meßergebnisse mit flüssigem Acetonitril.

Extrapoliert man die Meßergebnisse entlang der isochoren Meßreihen auf die Phasengrenze, so gewinnt man die in Tabelle 3.13 abgedruckten Siededichten für Acetonitril.

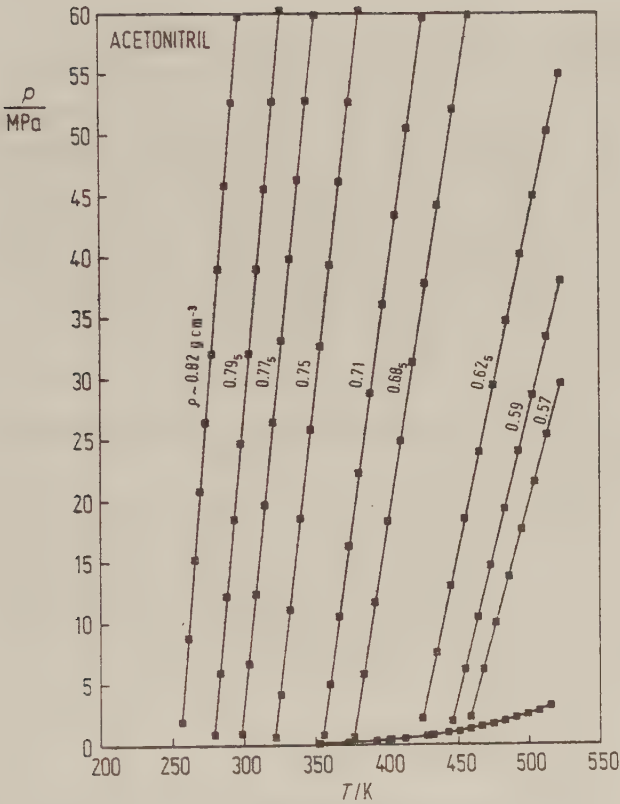


Bild 3.4 : Die neuen p, ρ, T - und Dampfdruckmeßergebnisse für Acetonitril im p, T -Diagramm.

T/K	$\rho'/g\ cm^{-3}$	T/K	$\rho'/g\ cm^{-3}$
255.53	0.82189	376.69	0.68666
278.91	0.79727	422.69	0.62633
298.08	0.77667	444.12	0.59464
321.80	0.75065	456.62	0.57470
354.85	0.71289		

Tabelle 3.13 : Extrapolierte Siededichten für Acetonitril.

4. Fehleranalyse

Die Messung physikalischer Größen ist grundsätzlich fehlerbehaftet. Ziel jeder experimentellen Arbeit ist es, die Fehler möglichst gering zu halten und die Fehlergrenzen genau angeben zu können. Die unterschiedlichen Fehlereinflüsse sollen hier aufgezeigt und deren Einfluß auf das Meßresultat abgeschätzt werden. Es wird vorausgesetzt, daß in allen Fällen die Korrekturen der Meßgrößen, die aufgrund des verwendeten Meßverfahrens erforderlich sind, sorgfältig ausgeführt worden sind.

An dieser Stelle soll eine Klassifizierung der Unsicherheiten vorgenommen werden [24].

- A. Unsicherheiten, die das Meßresultat in zufälliger, d.h. nicht vorhersehbarer Weise beeinflussen, werden zufällige Meßfehler genannt. Ist das Meßresultat y eine Funktion der voneinander unabhängigen Meßgrößen x_i , die ausschließlich mit zufälligen Meßfehlern $\Delta x_{i,zuf}$ behaftet sind, so ist die resultierende Unsicherheit

$$\Delta y = \left\{ \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)_{j \neq i} \Delta x_{i,zuf} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4.1)$$

Dies setzt voraus, daß gute Schätzwerte für die zufälligen Meßfehler $\Delta x_{i,zuf}$ vorliegen, die man aus wiederholten Messungen desselben Zustandes gewinnen kann. Gleichung (4.1) ist allgemein als Gauss'sches Fehlerfortpflanzungsgesetz bekannt.

- B. Unsicherheiten, die das Meßergebnis in stets gleicher Weise beeinflussen, werden systematische Meßfehler genannt. Systematische Meßfehler lassen sich durch geeigneten Versuchsaufbau und eine Eichung bzw. Kalibrierung der Meßinstrumente weitgehend vermeiden. Die Auswirkung systematischer Meßfehler $\Delta x_{i,syst}$ auf das Meßresultat y kann mit Gleichung (4.2) bestimmt werden.

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)_{j \neq i} \Delta x_{i,syst} \quad (4.2)$$

Die Meßfehler $\Delta x_{i,\text{sys}}$ werden stets unter Berücksichtigung ihres Vorzeichens verwendet. Entgegengerichtete Fehler können einander ganz oder teilweise kompensieren. Sehr zuverlässige Meßergebnisse - wie sie hier vorgestellt werden - sollten nicht mit systematischen Meßfehlern behaftet sein.

- C. Daneben sind noch Unsicherheiten hervorzuheben, die ihrem Ursprung gemäß als zufällige Fehler bezeichnet werden müssen, aber alle Meßwerte einer Versuchsreihe in stets gleicher, obgleich unbekannter Weise beeinflussen. In diese Gruppe fallen z.B. Kalibrierfehler. Für diese kann jeweils eine Unsicherheit Δx_i abgeschätzt werden, deren Richtung aber unbekannt ist. Im allgemeinen können Unsicherheiten dieser Kategorie wie zufällige Fehler behandelt werden. Berücksichtigt man den Fehlereinfluß jedoch mit Gleichung (4.3)

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \left| \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)_{j \neq i} \Delta x_i \right| \quad (4.3)$$

so kommt dies der Abschätzung einer oberen Fehlerschranke gleich [24].

4.1. Die Unsicherheit der Temperaturmessung

Die Unsicherheit der Temperaturmessung wird hauptsächlich durch vier Faktoren beeinflusst:

1. Das Platin-Widerstandsthermometer ist durch die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) entsprechend den Vorschriften der IPTS-68 geprüft worden. Für die Unsicherheit der Prüfung wird ein Wert von 0.002 K angenommen.
2. Der Normalwiderstand wurde von der PTB gleichfalls geprüft. In Abhängigkeit von der nur wenig veränderlichen Raumtemperatur ist der Widerstand um höchstens $\Delta R_N/R_N = 5 \cdot 10^{-6}$ fehlerhaft.

3. Die Meßbrücke bestimmt das Widerstandsverhältnis K mit einer Genauigkeit $\Delta K = 0.4 \cdot 10^{-6}$ (lt. Herstellerangabe). Das Ergebnis erscheint in einer digitalen sechsstelligen Anzeige. Hier wird zusätzlich ein Anzeigenfehler von $\Delta K = 1 \cdot 10^{-6}$ angenommen, wodurch sich die Unsicherheit des angezeigten Widerstandsverhältnisses auf $\Delta K = 1.4 \cdot 10^{-6}$ beläuft.
4. Zeitliche und örtliche Temperaturschwankungen im Wärmeträgeröl rufen Temperaturschwankungen im Versuchsstoff hervor (vergl. Kap. 2.3). Für das thermische "Ungleichgewicht" in der Meßzelle werden hier die Werte

$$\Delta T_4 = \begin{cases} 0.008 \text{ K} & T < 300 \text{ K} \\ 0.005 \text{ K} & T > 300 \text{ K} \end{cases} \quad (4.4)$$

angenommen*.

Die unter 1. und 2. aufgeführten Unsicherheiten sind Unsicherheiten der Kategorie C. Beide treten voneinander unabhängig auf und können wie zufällige Fehler addiert werden.

$$\Delta T_I = \sqrt{\Delta T_1^2 + \Delta T_2^2} \quad (4.5)$$

Die unter 3. und 4. genannten Unsicherheiten sind zufällige Fehler der Kategorie A und werden entsprechend Gl. (4.1) summiert.

$$\Delta T_{II} = \sqrt{\Delta T_3^2 + \Delta T_4^2} \quad (4.6)$$

* R. Kohlen [25] hat für diese von außen hervorgerufenen Störungen des thermischen Gleichgewichtes in der Meßzelle das instationäre Wärmeleitungsproblem aufgestellt und Temperaturschwankungen von höchstens 0.004 K ($T < 300 \text{ K}$) bzw. 0.002 K ($T > 300 \text{ K}$) am Thermometer abgeschätzt. Die Temperaturstörungen sind jeweils kurzzeitige Schwankungen um die zeitlich und örtlich konstante Mitteltemperatur.

Die kombinierte Unsicherheit ΔT_I der Prüfung von Thermometer und Vergleichswiderstand beeinflusst alle Meßvorgänge in gleicher, aber unbekannter Weise. Daher ist diese Unsicherheit ΔT_{II} gemäß Gl. (4.3) hinzuzuzählen. Damit ergibt sich die Unsicherheit der Temperaturmessung zu

$$\Delta T = \Delta T_I + \Delta T_{II} \quad (4.7)$$

Bild 4.1 zeigt die Unsicherheit der Temperaturmessung als Funktion der Temperatur T .

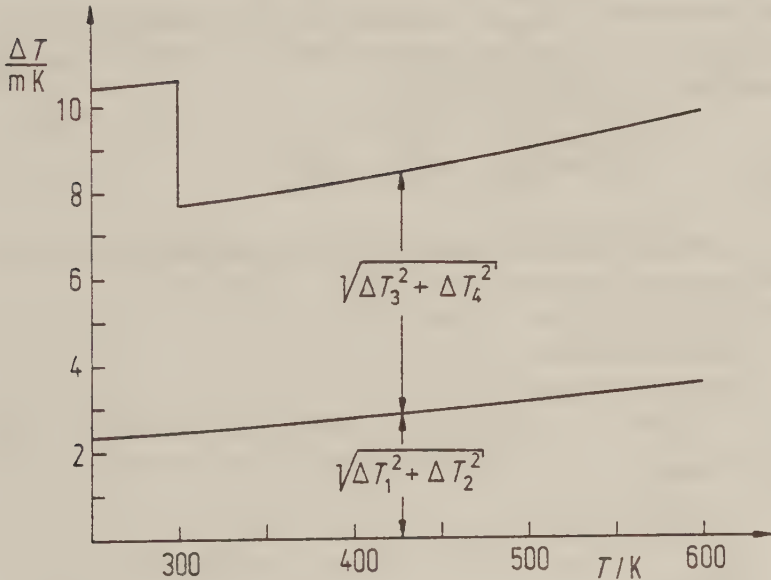


Bild 4.1 : Die Unsicherheiten der Temperaturmessung als Funktion der Meßtemperatur T .

4.2. Die Unsicherheit der Druckmessung

Im Niederdruckbereich ($p < 1.3 \text{ MPa}$) kommt der Quarzdruckaufnehmer zur Anwendung. Dieser mißt den absoluten Druck im Stickstoffsystem. Neben der Unsicherheit Δp_{QD} des Quarzdruckaufnehmers ist die Unsicherheit Δp_{DA1} des Hochtemperatur-Differenzdruckanzeigers zu berücksichtigen. Beide Unsicherheiten beeinflussen die Messung in zufälliger Weise.

$$\Delta p = \sqrt{\Delta p_{QD}^2 + \Delta p_{DA1}^2} \quad (4.8)$$

Bei höheren Drücken wird ausschließlich die Druckwaage eingesetzt. Die Unsicherheit der Druckmessung ergibt sich unter Berücksichtigung der Unsicherheiten Δp_{DW} der Druckwaage, Δp_B des Barometers, Δp_{DA1} und Δp_{DA2} der Differenzdruckanzeigergeräte, deren Einfluß auf den gemessenen Druck zufälliger Art ist.

$$\Delta p = \sqrt{\Delta p_{DW}^2 + \Delta p_B^2 + \Delta p_{DA1}^2 + \Delta p_{DA2}^2} \quad (4.9)$$

Die Unsicherheiten der Meßgeräte werden entsprechend den Herstellerangaben übernommen:

Quarzdruckaufnehmer:

$$\Delta p_{QD} = 0.1 \text{ kPa} \quad (4.10)$$

Druckwaage:

$$\Delta p_{DW} = 10^{-4} \cdot p \quad (4.11)$$

Barometer:

$$\Delta p_B = 0.03 \text{ kPa} \quad (4.12)$$

Differenzdruckanzeigergeräte:

$$\Delta p_{DA1} = \Delta p_{DA2} = \begin{cases} 0.07 \text{ kPa} & p \leq 14 \text{ MPa} \\ 5 \cdot 10^{-6} \cdot p & p > 14 \text{ MPa} \end{cases} \quad (4.13)$$

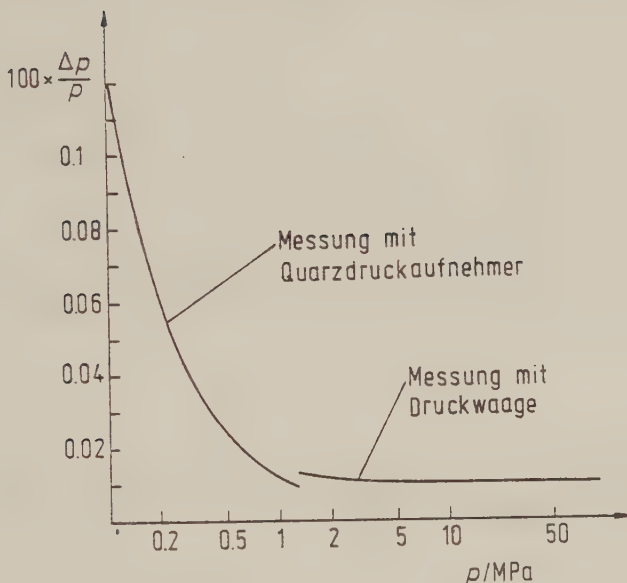


Bild 4.2 : Die relative Unsicherheit der Druckmessung als Funktion des Druckes p .

In Bild 4.2 ist die relative Unsicherheit der Druckmessung anschaulich als Funktion des Druckes p dargestellt. Die Druckmeßeinrichtung ist mit einer von der PTB geprüften Druckwaage (Desgranges & Huot, Modell 5200) verglichen worden, wobei die Übereinstimmung deutlich innerhalb der oben abgeschätzten Fehlergrenzen gegeben war.

4.3. Die Unsicherheit der Dichte

Die Dichte ρ des Versuchsstoffes ist infolge von Unsicherheiten Δm und ΔV der Masse- und Volumenbestimmung fehlerbehaftet. Diese Unsicherheiten sind ihrem Ursprung gemäß als zufällige Fehler einzustufen. Da Unsicherheiten der Masse- und Volumenbestimmung jedoch stets mehrere Meßergebnisse in gleicher Weise betreffen, werden sie hier

als Unsicherheiten der Kategorie C behandelt. Demnach ergibt sich die relative Unsicherheit der Dichte zu

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{|\Delta m|}{m} + \frac{|\Delta V|}{V} \quad (4.14)$$

4.3.1. Die Unsicherheit der Masse

Die Unsicherheit der Masse m des Versuchsstoffes im theoretischen Meßzellenvolumen V setzt sich gemäß

$$\Delta m = |\Delta m_G| + |\Delta m_{\text{Korr}}| \quad (4.15)$$

aus den Unsicherheiten für die Bestimmung der Gesamtmasse und der Korrekturmassen zusammen.

Man bestimmt die Gesamtmasse durch Differenzwägung der Wägeflasche vor und nach dem Füllprozeß. Für die Unsicherheit des angezeigten Skalenwertes gilt (lt. Herstellerangabe):

$$\Delta m_{\text{SK}} = \begin{cases} 0.8 \text{ mg} & \text{(A)} \\ 3 \text{ mg} & \text{(B)} \end{cases} \quad (4.16)$$

Vom Eichamt Recklinghausen ist die Waage B5 C1000 (Waage A) geprüft worden. Die angegebenen Unsicherheiten wurden nicht überschritten. Beide Waagen stimmen innerhalb obiger Unsicherheiten miteinander überein.

Für die Unsicherheit der Differenzwägung sind ferner die Unsicherheiten der Luftdichte ($\Delta \rho_L / \rho_L \sim 0.25 \%$) während beider Wägevorgänge zu berücksichtigen. Nimmt man diese Unsicherheiten als zufällige Fehler an, so ist die allein aus den Wägungen resultierende Unsicherheit

$$\Delta m_{\text{Diff.wäg.}} = \begin{cases} 2.5 \text{ mg} & \text{(A)} \\ 5 \text{ mg} & \text{(B)} \end{cases} \quad (4.17)$$

Die Unsicherheit des Außenvolumens V_a des Wägebehälters geht in beiden Fällen mit entgegengerichtetem Vorzeichen ein und kann praktisch vernachlässigt werden.

Nach beendeter Rückkondensation kann eine geringe Restmenge in der Verbindungsrohrleitung zwischen Meßzelle und Wägebehälter verbleiben. Dafür wird eine Unsicherheit $\Delta m_{\text{Rest}} = 10 \text{ mg}$ angenommen. Hier sind auch unkontrollierte Massenverluste eingeschlossen. Treten sämtliche Unsicherheiten zufällig auf, so folgt daraus für die Unsicherheit der Gesamtmasse

$$\Delta m_G = \begin{cases} 10 \text{ mg} & (A) \\ 11 \text{ mg} & (B) \end{cases} \quad (4.18)$$

Die Korrekturmassen m_{DA} und m_R sind zuvor aufgrund einfacher Annahmen abgeschätzt worden. Die Unsicherheiten beider Korrekturmassen sind wechselseitig voneinander abhängig. Es wird daher hier darauf verzichtet, jeder Teilmasse eine Unsicherheit zuzuschreiben.

Die Stellen, an denen das lineare Dichteprofil des Versuchsstoffes in der Rohrleitung in die konstante Dichte in der Meßzelle bzw. im Differenzdruckanzeiger übergeht, lassen sich nur sehr ungenau angeben. Die Unsicherheiten werden so groß angenommen, daß die Knickstellen sicher innerhalb der Volumina $\Delta V_{DA} = \pm 0.075 \text{ cm}^3$ und $\Delta V_R = \pm 0.15 \text{ cm}^3$ zu erwarten sind.

Weiterhin ist die Unsicherheit der Dichte ρ_{DA} des Versuchsstoffes im Differenzdruckanzeiger von besonderem Einfluß. Unter Berücksichtigung von Unsicherheiten der Literaturwerte wie der vorläufigen Zustandsgleichung wird dafür $\Delta \rho_{DA} = 0.005 \text{ g cm}^{-3}$ angenommen. Unsicherheiten von Temperatur ($\Delta T_{DA} = 0.3 \text{ K}$) und Druck können innerhalb der oben genannten Fehlergrenze vernachlässigt werden.

Zur Abschätzung der Unsicherheit Δm_{Korr} der Korrekturmassen hat Garnjost [8] ein graphisches Verfahren vorgeschlagen, das gut geeignet ist. In Bild 4.3 ist die Unsicherheit Δm_{Korr} als schraffierte Fläche

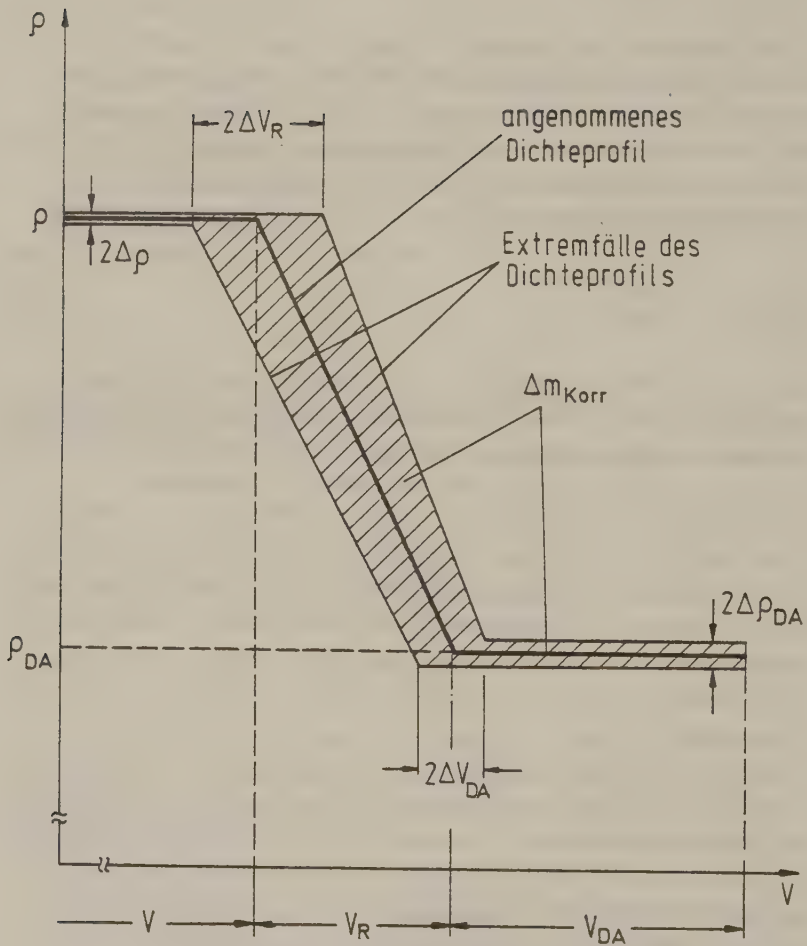


Bild 4.3 : Zur Abschätzung der Unsicherheiten der Korrekturmassen.

dargestellt, die sich mit Gl. (4.19) angeben läßt.

$$\Delta m_{\text{Korr}} = 0.225 \text{ cm}^3 |\rho - \rho_{\text{DA}}| + 0.007 \text{ g} \quad (4.19)$$

An dieser Stelle soll die Bedeutung der günstigen Wahl der Temperatur T_{DA} für jede Meßzelle besonders hervorgehoben werden. Die Unsicherheit Δm_{Korr} wird entscheidend von der Differenz $|\rho - \rho_{\text{DA}}|$ bestimmt. Wird T_{DA} etwa als Mittelwert der zu erwartenden niedrigsten und höchsten Meßtemperatur jeder Isochore gewählt (siehe Bild 4.4), so sind keine extremen Fehlereinflüsse zu erwarten. Bei Gleichheit der Temperaturen in Meßzelle und Differenzdruckanzeiger (Punkt 2) entfällt die Unsicherheit Δm_{Korr} nahezu vollständig. Im Bereich sehr hoher Dichten verlaufen die Isochoren sehr steil, die Temperaturen in Meßzelle und Differenzdruckanzeiger sind nicht sehr verschieden. Bei günstiger Wahl von T_{DA} treten Dichteunterschiede $|\rho - \rho_{\text{DA}}| > 0.1 \text{ g cm}^{-3}$ äußerst selten auf. Bei Massen $m \sim 140 \text{ g}$ in der Meßzelle ist der Fehlereinfluß der Korrekturmassen daher fast stets kleiner als $\Delta m_{\text{Korr}}/m = 0.02 \text{ \%}$.

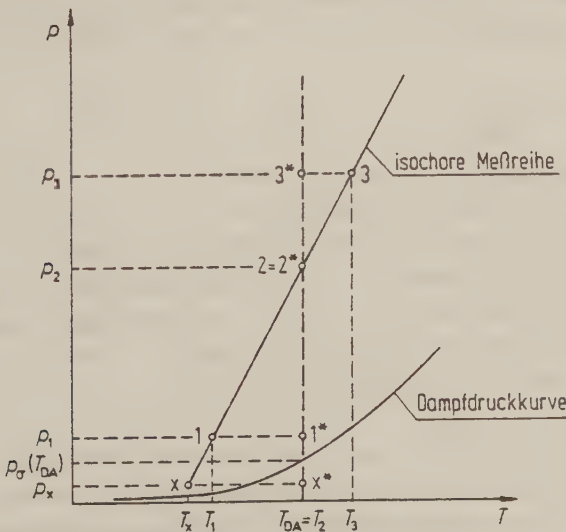


Bild 4.4 : Zur Wahl der Temperatur T_{DA} .

Die Isochoren niedriger Dichte verlaufen weniger steil. An den Randbereichen können große Temperaturunterschiede zwischen T und T_{DA} auftreten. Abgesehen davon, daß sich für eine Masse $m \sim 70$ g der rechnerische Einfluß der Korrekturmasse verdoppelt, können auch zusätzliche Unsicherheiten dadurch auftreten, daß das Dichteprofil sehr stark vom angenommenen linearen Verlauf abweicht. Diese Gefahr ist bei großen Temperaturdifferenzen eher zu erwarten. Daher ist hier das Isochorenverfahren nur bei Dichten $\rho > 1.7 \rho_c$ angewendet worden.

4.3.2. Die Unsicherheit des Volumens

Die Unsicherheit ΔV des theoretischen Meßzellenvolumens resultiert aus der Unsicherheit ΔV_0 der experimentellen Bestimmung des Nullvolumens und den Unsicherheiten ΔV_T und ΔV_p der rechnerisch erfaßten Veränderungen des Meßzellenvolumens unter dem Einfluß von Temperatur und Druck*.

$$\Delta V = \Delta V_0 + \Delta V_T + \Delta V_p \quad (4.20)$$

Für die Unsicherheit der rechnerisch erfaßten Änderungen des Meßzellenvolumens in Abhängigkeit von Temperatur und Druck schätzen wir hier

$$\Delta V_T / V_T = 0.01 \quad (4.21)$$

$$\Delta V_p / V_p = 0.05 \quad (4.22)$$

ab. Die früher von Garnjost [8] und Teichmann [18] angegebenen Berechnungsvorschriften wurden durch eine unabhängige Gegenrechnung geprüft. Dazu wurde die Meßzelle vereinfacht als dickwandiger Hohlzylinder mit Deckel und Boden angenommen. Unter diesen Voraussetzungen folgt die elastische Dehnung aus einer Spannungsanalyse. Die Ergebnisse bestätigen sich innerhalb der oben geschätzten Fehlergrenzen.

* Die Unsicherheit der Abgrenzung des theoretischen Meßzellenvolumens gegen die Korrekturvolumina V_{DA} und V_R geht hier nicht mehr ein, da diese schon bei der Abschätzung der Unsicherheit der Korrekturmassen Δm_{Korr} berücksichtigt wurde.

Das Nullvolumen setzt sich aus dem Füllwasservolumen V_W und dem Gasvolumen V_g zusammen, wobei abschließend eine Korrektur auf den Referenzzustand durchgeführt wurde.

Die Unsicherheit des Füllwasservolumens resultiert aus der Unsicherheit der in der Meßzelle befindlichen Wassermasse $\Delta m_W = 12 \text{ mg}$ und der Unsicherheit $\Delta \rho_W = 2 \cdot 10^{-5} \text{ gcm}^{-3}$ für die Dichte des Wassers*.

$$\frac{\Delta V_W}{V_W} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_W}{m_W}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \rho_W}{\rho_W}\right)^2}$$

$$\Delta V_W = 0.014 \text{ cm}^3 \quad (4.23)$$

Zur Bestimmung des Kompressionsvolumens ist der Füllwasserstand im Zustand 1 und 2 abzulesen. Die Differenz beider Füllstände liefert das eingeschlossene Gasvolumen. Für jede Nullvolumenbestimmung erfolgen mehrere Messungen des Kompressionsvolumens, so daß das Kompressionsvolumen bis auf eine Unsicherheit von $\Delta V_{Ko} = 0.008 \text{ cm}^3$ bekannt ist. Das Volumen des eingeschlossenen Gases ist dann mit der doppelten Unsicherheit behaftet.

$$\Delta V_{\text{Gas}} = 0.016 \text{ cm}^3 \quad (4.24)$$

Für die Umrechnung auf den Referenzzustand kann die Unsicherheit

$$\Delta V_{\text{Um}} = 0.001 \text{ cm}^3 \quad (4.25)$$

angenommen werden.

* Die Unsicherheit der Masse des Wassers im theoretischen Meßzellenvolumen resultiert aus Unsicherheiten der Gesamtmasse ($\Delta m_G = 10 \text{ mg}$) zuzüglich der Unsicherheit der Korrekturmassen ($\Delta m_{\text{Korr}} = 2 \text{ mg}$). Die Literaturwerte für die Dichte des Wassers [19-21] sind mit einer Unsicherheit von $1 \cdot 10^{-5} \text{ gcm}^{-3}$ behaftet. Infolge von Unsicherheiten der Temperatur- und Druckmessung erhöht sich die Unsicherheit der Dichte des Wassers in der Meßzelle auf $2 \cdot 10^{-5} \text{ gcm}^{-3}$.

Das Nullvolumen ist letztlich das Ergebnis fünf unabhängig voneinander durchgeführter Messungen. Unter der Annahme, daß die unterschiedlichen Fehlereinflüsse zufällig und voneinander unabhängig das Meßresultat beeinflussen, läßt sich die Unsicherheit des Nullvolumens mit Gl. (4.26) bestimmen.

$$\Delta V_0 = \sqrt{(\Delta V_W)^2 + (\Delta V_g)^2 + (\Delta V_{Um})^2}$$

$$\Delta V_0 = 0.021 \text{ cm}^3 \quad (4.26)$$

Der hier abgeschätzte Wert für die Unsicherheit des Nullvolumens liegt höher als der Vertrauensbereich für 99 %-ige statistische Unsicherheit (Reproduzierbarkeit), der aus den fünf Messungen folgt. Das deutet auf eine äußerst sorgfältige Versuchsdurchführung hin.

4.4. Die resultierende Meßunsicherheit

p, ρ , T-Messungen

Die resultierende Dichteunsicherheit ist von besonderem Aussagewert für p, ρ , T-Messungen an Flüssigkeiten. Unsicherheiten der Temperatur- und Druckmessung werden zusammen mit den Unsicherheiten der Bestimmung von Masse und Volumen als resultierende Dichteunsicherheit ausgewiesen. Alle Meßgrößen sind voneinander unabhängig erfaßt worden. Es wird angenommen, daß sie frei sind von systematischen Meßfehlern. Aufgrund der zuvor unterschiedenen Fehlerarten werden Unsicherheiten der Temperatur- und Druckmessung als zufällige Fehler der Kategorie A betrachtet, während die Unsicherheiten der Dichte der Kategorie C zugerechnet werden. Daraus ergibt sich die resultierende relative Dichteunsicherheit.

$$\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)_{\text{res}} = \left| \frac{\Delta \rho}{\rho} \right| + \sqrt{\left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \frac{\Delta T}{\rho} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \frac{\Delta p}{\rho} \right]^2} \quad (4.27)$$

Als Ergebnis der Fehleranalyse kann für die resultierende relative Dichteunsicherheit der hier berichteten Meßergebnisse

$$\left(\frac{\Delta p}{p} \right)_{\text{res}} \leq 0.05 \% \quad (4.28)$$

abgeschätzt werden*.

Dampfdruckmessungen

Dampfdruckmeßergebnisse beurteilt man im allgemeinen nach der resultierenden relativen Druckunsicherheit, die aus den Unsicherheiten der Temperatur- und Druckmessung folgt.

$$\left(\frac{\Delta p_{\sigma}}{p_{\sigma}} \right)_{\text{res}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta p}{p} \right)^2 + \left(\frac{dp_{\sigma}}{dT} \frac{\Delta T}{p} \right)^2} \quad (4.29)$$

Für die hier berichteten Messungen liegt dieser Wert im allgemeinen niedriger als

$$\left(\frac{\Delta p_{\sigma}}{p_{\sigma}} \right)_{\text{res}} = 0.05 \% \quad (4.30)$$

Siededichten

Für die hier durch Extrapolation der isochoren Meßreihen gefundenen Siededichten sind neben den Unsicherheiten der Dichten entlang der Isochoren auch eventuelle Extrapolationsfehler zu berücksichtigen. Diese Fehler sind klein, da die Isochoren hoher Dichte im p,T-Diagramm sehr steil verlaufen und eine ausreichend sichere Extrapolation auf den Siedezustand zulassen**. Auch wurde während der Messungen darauf geachtet,

* Hiervon sind wenige Meßergebnisse mit n-Butan ausgenommen, die besonders gekennzeichnet sind. Für diese gilt $(\Delta p/p)_{\text{res}} \leq 0.08 \%$.

** Es wurden nur solche Isochoren zur Extrapolation berücksichtigt, die eine ausreichend hohe Genauigkeit garantierten.

möglichst nahe der Phasengrenze zuverlässige Meßergebnisse zu erstellen. Extrapolationsfehler sind nur schwer erfaßbar. Die hier berichteten Siededichten sind jedoch sicher um nicht mehr als

$$\left(\frac{\Delta \rho'}{\rho'} \right)_{\text{res.}} = 0.1 \% \quad (4.31)$$

unsicher.

4.5. Der Einfluß von Verunreinigungen

In der vorausgegangenen Fehleranalyse ist die Meßunsicherheit abgeschätzt worden, wobei Unsicherheiten der Temperatur-, Druck- und Dichtebestimmung berücksichtigt wurden. Die Meßergebnisse dieser Arbeit beziehen sich auf die hier untersuchten Proben der Versuchsstoffe, die eine sehr hohe Reinheit besaßen (siehe Tab. 3.1). Eine 100 %-ige Reinheit ist praktisch nicht erreichbar. Insofern begeht man eine "Unkorrektheit", wenn man diese Meßergebnisse dem jeweiligen Reinstoff zuordnet, der ja tatsächlich nur der Hauptbestandteil der "Mischung" (des Versuchsstoffes) ist. Die Verunreinigungen sind vielfältiger Art. Ihr Einfluß läßt sich nur schwer abschätzen. Die Auswirkungen unterschiedlicher Verunreinigungen können sich auch ganz oder teilweise kompensieren.

Durch Verunreinigungen können Dampfdruckmeßergebnisse in besonderem Maße betroffen werden*. Daher werden die Dampfdruckmeßergebnisse, die

* Eine schwerersiedende Verunreinigung mit dem Molenbruch x_2 verringert den Dampfdruck gegenüber dem "wahren" des absolut reinen Stoffes in erster Näherung um $\Delta p/p = -x_2$. Der Einfluß einer leichtersiedenden Komponente mit dem Molenbruch $x_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ soll am Beispiel des Dampfdruckes von Propan bei $T = 300 \text{ K}$ abgeschätzt werden. Die Meßzelle wird mit etwa 88 g Versuchsstoff gefüllt, dies entspricht 2 Mol Propan. Die sehr viel leichterflüchtige Komponente hat die Molzahl $n_2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Diese Komponente sei nur in der Dampfphase enthalten, die hier ein Volumen von $V'' = 178 \text{ cm}^3$ einnimmt. Die Dampfphase werde als ideal angesehen. Das Inertgas besitzt somit den Partialdruck $p_2 = 0.0028 \text{ bar}$. Um diesen Betrag ist der gemessene Druck über dem Dampfdruck des reinen Propanes. Das entspricht einem relativen Fehler von 0.03 %.

letztlich dem reinen Versuchsstoff zugeschrieben werden, als genau innerhalb der Fehlergrenze

$$\frac{\Delta p_{\sigma}}{p_{\sigma}} = \pm 0.1 \% \quad (4.32)$$

betrachtet.

Die Dichte ist im allgemeinen weniger empfindlich auf sehr geringe Verunreinigungen des Versuchsstoffes. Eine Übertragung der hier gewonnenen Meßergebnisse auf die entsprechenden reinen Substanzen ist daher möglich, ohne daß eine zusätzliche Unsicherheit zu berücksichtigen wäre. Handa et al. [26,27] haben in einer Untersuchung gezeigt, daß sich die Dichte verschiedener Flüssigkeiten bei 298.K, 0.1 MPa nur sehr wenig ändert, wenn unterschiedliche Anteile gelöster Gase darin enthalten sind. Dies trifft auch für komprimierte Flüssigkeiten zu.

4.6 Die Reproduzierbarkeit isochorer Meßergebnisse

Durch wiederholte Messung desselben Zustandes lassen sich Angaben über die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse machen. Es können auf diese Weise keine systematischen Meßfehler aufgedeckt werden, die ja alle Messungen stets in gleicher Weise beeinflussen. Man kann aber wertvolle Erkenntnisse über die zufälligen Meßunsicherheiten gewinnen, die auch bei sorgfältigster Versuchsdurchführung auftreten.

Mit dieser Versuchsanlage läßt sich die Reproduzierbarkeit isochorer Meßwerte nicht direkt angeben, da die Füllung der Meßzelle mit exakt gleicher Versuchsmasse nicht vorgesehen ist. Es ist aber möglich, mehrere dicht beieinanderliegende Isochoren mit fast gleicher Dichte experimentell zu bestimmen. Der Vergleich ist dann mit Hilfe einer thermischen Zustandsgleichung möglich, die diesen Bereich besonders gut beschreibt, so daß systematische Fehler der Zustandsgleichung - sofern diese überhaupt auftreten - die Meßwerte dieser Isochoren in gleicher Weise betreffen. Entscheidend für diesen Vergleich ist allein die relative Dichteabweichung der isochoren Meßwerte untereinander.

Drei voneinander unabhängige Meßreihen wurden am Beispiel von n-Pentan mit einer Dichte $\rho \sim 0.55 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt (Isochoren 6 bis 8; vergl. Kap. 3.4). Entlang der Isochoren 7 und 8 wurde die Temperatur des Differenzdruckanzeigers $T_{DA} = 428 \text{ K}$ nicht verändert, so daß im Vergleich dieser Meßergebnisse keine Abweichungen als Folge von Unsicherheiten der Korrekturmassen auftreten. Differenzen beider Meßreihen resultieren allein aus Unsicherheiten der Temperatur- und Druckmessung sowie in der Bestimmung der Gesamtmasse. Temperatur- und Druckunsicherheiten haben eine relative Dichteunsicherheit von

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \rho}{\rho}(T, p) &= \sqrt{\left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \frac{\Delta T}{\rho} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \frac{\Delta p}{\rho} \right]^2} \\ &= 2.1 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \quad (4.33)$$

zur Folge. Die Gesamtmasse ist jeweils im $\Delta m_G = 10 \text{ mg}$ unsicher, was eine Dichteunsicherheit von

$$\frac{\Delta \rho}{\rho}(m_G) = 5.2 \cdot 10^{-5}$$

hervorrufen. Beide Meßreihen müssen somit innerhalb eines Fehlerstreifens von

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \rho}{\rho}(T, p, m_G) &= \sqrt{\left[\frac{\Delta \rho}{\rho}(T, p) \right]^2 + \left[\frac{\Delta \rho}{\rho}(m_G) \right]^2} \\ &= 5.6 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \quad (4.34)$$

übereinstimmen. Der anschauliche Vergleich entsprechend Bild 4.5 zeigt, daß die Differenzen höchstens

$$\left(\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)_{7,8} \right)_{\max} = 4 \cdot 10^{-5} \quad (4.35)$$

betragen.

Die unterschiedlichen Fehlereinflüsse lassen sich weiter aufschlüsseln. Im Mittel liegen die Dichten der Isochore 8 um

$$\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)_{7,8} = 2.3 \cdot 10^{-5} \quad (4.36)$$

über denen der Isochore 7. Man kann annehmen, daß dieser Unterschied aus Unsicherheiten der Gesamtmasse beider Isochoren herrührt. Eliminiert man diese Unterschiede, so weichen die Dichten beider Isochoren um höchstens $1.7 \cdot 10^{-5}$ voneinander ab und zwar nur noch infolge von Unsicherheiten der Temperatur- und Druckmessung, deren Einfluß auf die Dichteunsicherheit vorher auf $2.1 \cdot 10^{-5}$ geschätzt worden ist.

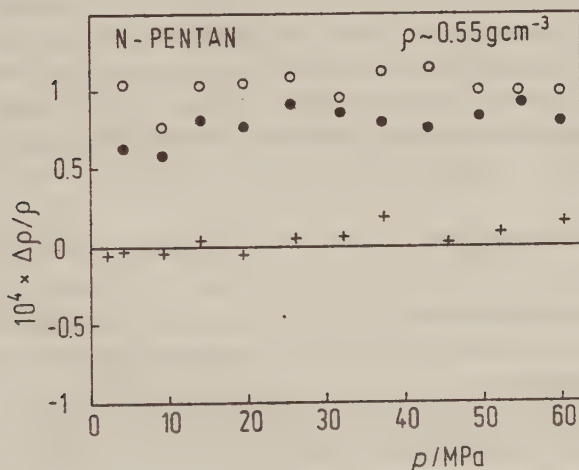


Bild 4.5. : Die Reproduzierbarkeit isochorer Meßergebnisse, gezeigt am Beispiel der Isochoren $\rho \sim 0.55 \text{ g cm}^{-3}$ für n-Pentan.
(+ , Isochore 6; ● , Isochore 7; ○ , Isochore 8).

Für die Isochore 6 wurde gegenüber den vorhergehenden eine bewußt stark unterschiedliche Temperatur des Differenzanzeigers mit $T_{DA} = 378 \text{ K}$ festgelegt, so daß auch Unsicherheiten der Korrekturmassen erkannt werden können. Deutlich mit der Temperatur zu- oder abnehmende Dichteabweichungen im Vergleich zu den Isochoren 7 und 8 würden sofort eine fehlerhafte Festlegung der Korrekturvolumina und unzutreffende Annahmen zur Berechnung der Korrekturmassen offenbaren. Die vergleichende Darstellung der Meß-

reihen in Bild 4.5 zeigt, daß diese Befürchtung unzutreffend ist. Es fällt auf, daß die Dichten im Mittel um

$$\overline{\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)}_{6,7} = 7.4 \cdot 10^{-5} \quad (4.37)$$

entlang der Isochoren 6 und 7 und um

$$\overline{\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)}_{6,8} = 9.7 \cdot 10^{-5} \quad (4.38)$$

entlang der Isochoren 6 und 8 voneinander abweichen. Allein aufgrund der Unsicherheiten von Temperatur, Druck und Gesamtmasse ist zuvor eine relative Dichteunsicherheit von $\pm 5.6 \cdot 10^{-5}$ zugelassen worden. Innerhalb dieses Fehlerstreifens stimmen die drei Meßreihen überein. Infolge von zusätzlich zu berücksichtigenden Unsicherheiten der Korrekturmassen erhöht sich der zulässige Fehlerstreifen gar auf

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} (T, p, m) = 2 \cdot 10^{-4} \quad (4.39)$$

Aufgrund dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, daß die Meßwerte innerhalb der zuvor abgeschätzten Unsicherheiten für Temperatur, Druck und Masse reproduzierbar sind. Es wurde besonders gezeigt, daß die Unsicherheiten für die Temperatur- und Druckmessung (diese können hier nur in ihrer gemeinsamen Auswirkung auf das Meßergebnis gesehen werden) und die Bestimmung der Gesamtmasse korrekt abgeschätzt wurden. Weiterhin konnte man erkennen, daß die Abschätzung der Korrekturmassen und -volumina sehr gut zutreffen.

Über das Nullvolumen der Meßzelle sowie die rechnerischen Korrekturen unter dem Einfluß von Temperatur und Druck kann hier keine Aussage gemacht werden. Ebenfalls können auf diese Weise keine systematischen Meßfehler erkannt werden.

Im nachfolgenden Vergleich dieser Meßergebnisse mit ausgewählten, besonders zuverlässigen Literaturangaben kann gezeigt werden, daß die Meßanlage weitgehend frei ist von systematischen Meßfehlern.

5. Korrelation der Meßergebnisse und Vergleich mit Literaturwerten

5.1. Korrelation der Meßergebnisse

Die hier mit hoher Genauigkeit gewonnenen Meßergebnisse dienen als Basismaterial zum Aufstellen empirischer Korrelationsgleichungen. Soweit experimentelle Werte anderer Autoren mit vergleichbarer Genauigkeit vorliegen, werden diese berücksichtigt, so daß der Anwendungsbereich der Gleichungen oft weit über den Bereich der eigenen Meßwerte hinausgeht.

Es wurden die in der Literatur bekannten Meßergebnisse gesammelt und auf einheitliche Dimensionen umgerechnet. Insbesondere muß hier auf die Anpassung der Temperaturen an die heute gültige Temperaturskala (IPTS-68) Wert gelegt werden. Die Zuverlässigkeit der unterschiedlichen Meßreihen muß in jedem Einzelfall sorgfältig geprüft werden. Die Kriterien der Auswahl sind:

1. der Hauptzweck, dem die berichteten Meßergebnisse dienen;
2. das Meßprinzip, das der ausgeführten Anlage zugrunde liegt (von besonderem Interesse sind hier auch die Methoden zum Kalibrieren der Meßinstrumente);
3. die vom Autor abgeschätzten Meßunsicherheiten (hier ist auch die Prüfung der Meßeinrichtung mit sehr genau vermessenen Referenzstoffen wichtig);
4. die Reinheit der untersuchten Stoffe (es sollten hier gegebenenfalls auch Hinweise auf die thermische Beständigkeit gemacht werden);
5. die Art der Darstellung der Resultate (Originalmeßwerte, ausgeglichene Werte oder graphische Darstellung);
6. der Streubereich der Meßergebnisse;
7. die Obereinstimmung mit zuverlässigen Literaturwerten;
8. die Beurteilung der Meßergebnisse in anderen Publikationen;
9. die Verlässlichkeit des Experimentators oder der Gruppe, die diese Meßergebnisse berichten (wichtig sind dabei auch vergleichbare Untersuchungen an anderen Stoffen und deren Beurteilung).

Unter Beachtung dieser Kriterien ist es möglich, einen Datensatz zu finden, dem nur die zuverlässigsten Meßergebnisse angehören. Nur an diesen ausgewählten Datensatz werden die Funktionen angepaßt.

Die Koeffizienten, die in den Korrelationsgleichungen enthalten sind, wurden entsprechend der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme bestimmt, wobei für jeden Meßwert ein Gewichtungsfaktor w_i entsprechend der abgeschätzten Meßunsicherheit dieses Meßresultates vorgesehen wird.

Meßwerte, die in der Vorauswahl als unzuverlässig befunden wurden, werden zur Anpassung nicht verwendet.

Zur Beurteilung der Meßwertwiedergabe eignet sich die graphische Darstellung der relativen Abweichung von Meß- und Gleichungswerten besonders gut.

5.1.1. Die Gleichung für die Dampfdruckkurve

Zur Darstellung des Dampfdruckes reiner fluider Stoffe als Funktion der Temperatur eignet sich die von Wagner [28-30] vorgeschlagene Gleichungsform ausgezeichnet.

$$\ln \pi_{\sigma} = \Theta^{-1} (a_1 \tau + a_2 \tau^{1.5} + a_3 \tau^{2.5} + a_4 \tau^5) \quad (5.1)$$

$$\pi_{\sigma} = p_{\sigma}/p_c$$

$$\Theta = T/T_c$$

$$\tau = 1 - \Theta$$

In einem Vergleich dreier häufig verwendeter Gleichungsformen hebt Ambrose [31] diese besonders hervor, da sie in der Lage ist, die Dampfdruckkurve im gesamten Bereich mit sehr hoher Genauigkeit beschreiben zu können, wobei nur vier anpaßbare Koeffizienten benötigt werden.

Zur Normierung dienen die kritische Temperatur T_c und der kritische Druck p_c . Die hier verwendete Versuchsanlage läßt die experimentelle Bestimmung dieser Größen nicht zu. Vor der endgültigen Anpassung der Koeffizienten a_1 bis a_4 wurden daher die in der Literatur bekannten Untersuchungen eingehend geprüft.

Sehr zuverlässige Resultate liegen für die kritische Temperatur der untersuchten Stoffe vor. Der kritische Druck ist demgegenüber im allgemeinen mit geringerer Sicherheit bekannt. Da aber aufgrund der Struktur der verwendeten Dampfdruckgleichung die sehr genaue Zuordnung von Temperatur und Druck am kritischen Punkt erfolgen muß*, wurde für den kritischen Druck p_c der Wert übernommen, der die günstigste Wiedergabe der ausgewählten Dampfdruckmeßergebnisse ermöglichte.

Die Koeffizienten a_1 bis a_4 der Dampfdruckgleichung (5.1) sind zusammen mit den ausgewählten kritischen Daten der untersuchten Stoffe in Tabelle 5.1 abgedruckt. Es wurden Gewichtungsfaktoren entsprechend Gl. (5.2) berechnet,

$$(w_{p_\sigma})_i = \left(\frac{\Delta p_{\sigma,i}}{p_{\sigma,i}} \right)^{-2} \quad (5.2)$$

wobei die abgeschätzte Meßunsicherheit zugrundegelegt wurde.

Als ein Maß für die Meßwertwiedergabe durch die Dampfdruckgleichung ist in Tabelle 5.1 der gewichtete mittlere relative Fehler

$$\epsilon_{p_\sigma} = \frac{1}{M_w} \sum_{i=1}^M (w_{p_\sigma})_i \left| 1 - \frac{p_{ber,i}}{p_{mess,i}} \right| \quad (5.3)$$

angegeben. Darin ist

$$M_w = \sum_{i=1}^M (w_{p_\sigma})_i \quad (5.4)$$

die Summe der Gewichtungsfaktoren.

*Falls diese Forderung nicht erfüllt ist, treten systematische Fehler bei der Meßwertwiedergabe durch die Dampfdruckgleichung auch bei Temperaturen $T \ll T_c$ auf (stark schwingender Verlauf).

5.1.2. Die Gleichung für die Dichte der siedenden Flüssigkeit

Penttermann und Wagner [32,33] haben eine neue Gleichungsform zur Darstellung der Siededichte reiner Stoffe als Funktion der Temperatur entwickelt und am Beispiel von Sauerstoff erprobt.

$$\delta' = 1 + b_1 \tau^{1/3} + b_2 \tau^{2/3} + b_3 \tau^3 \quad (5.5)$$

$$\delta' = \rho' / \rho_c$$

$$\tau = 1 - T/T_c$$

Diese Gleichung eignet sich auch zur Anwendung auf die hier untersuchten Stoffe sehr gut.

Neben der kritischen Temperatur T_c - die schon zuvor durch eine Literaturswahl gefunden wurde - ist die kritische Dichte ρ_c als Normierungsparameter enthalten. Diese wird gleichfalls der Literatur entnommen.

Die Koeffizienten b_1 bis b_3 sind zusammen mit den ausgewählten kritischen Daten der untersuchten Stoffe in Tabelle 5.1 angegeben. Zur Anpassung wurden die Meßwerte mit den Gewichtsfaktoren

$$(w_{\rho'})_i = \left(\frac{\Delta \rho'_i}{\rho_c} \right)^{-2} \quad (5.6)$$

versehen.

Der mittlere relative Fehler

$$\epsilon_{\rho'} = \frac{1}{M_w} \sum_{i=1}^M (w_{\rho'})_i \left| 1 - \frac{\rho'_{i,ber}}{\rho'_{i,mess}} \right| \quad (5.7)$$

mit

$$M_w = \sum_{i=1}^M (w_{\rho'})_i \quad (5.8)$$

ist ein Maß für die Meßwertwiedergabe durch die Gleichung.

Stoff	Propan	n-Butan	n-Pentan	Acetonitril
a_1	-6.7616223	-6.9914033	-7.2659358	-7.8696111
a_2	1.5413967	1.5792659	1.6620324	1.6917499
a_3	-1.5386965	-1.7803926	-2.0633775	-1.4007076
a_4	-2.3281121	-2.6384447	-3.0888947	-2.0161191
b_1	1.6886766	1.7139634	1.7552897	1.8383204
b_2	0.8181747	0.8041559	0.7980031	1.4017142
b_3	0.2705447	0.2980776	0.2990259	0.3831874
T_c/K	369.85	425.14	469.69	545.50
p_c/MPa	4.2460	3.78385	3.33638	4.83
$\rho_c/g\ cm^{-3}$	0.2185	0.22785	0.232	0.2371
$100\ \epsilon_{p_\sigma}$	0.026	0.024	0.018	0.017
$100\ \epsilon_{p'}$	0.049	0.025	0.036	0.002

Tabelle 5.1 : Koeffizienten a_1 bis a_4 der Dampfdruckgleichung (5.1) und b_1 bis b_3 der Gleichung (5.5) für die Siededichte und ausgewählte kritische Daten.

5.1.3 Die thermische Zustandsgleichung

Strobridge [34] hat 1963 eine erweiterte Form der Benedict-Webb-Rubin-Gleichung [3] vorgeschlagen und auf das fluide Zustandsgebiet von Stickstoff angewendet.

$$p = \rho RT + \sum_{i=1}^9 c_i \cdot \rho^{n_i} \cdot T^{m_i} + \sum_{i=10}^{15} c_i \cdot \rho^{n_i} \cdot T^{m_i} \exp(-c_{16} \rho^2) \quad (5.9)$$

Diese Gleichungsform wird hier ausschließlich auf den Bereich der Dichten $\rho > 1.7 \rho_c$ angewendet. Ziel ist es, die gemessenen thermischen Zustandsgrößen innerhalb ihrer Meßunsicherheit wiedergeben zu können.

Die empirisch gefundenen Korrekturterme mit dem Faktor $\exp(-c_{16} \rho^2)$ erweisen sich als vorteilhaft zur guten Darstellung des Zweiphasengebietes. Der unbekannte, nichtlineare Koeffizient c_{16} muß zuvor abgeschätzt werden, wenn man ein lineares Ausgleichsverfahren anwenden will. Einen geeigneten Schätzwert liefert

$$c_{16} = \rho_c^{-2} \quad (5.10)$$

Bender [35] und Pollak [36] haben beobachtet, daß die Wiedergabe der Meßwerte durch die Zustandsgleichung kaum beeinflusst wird, auch wenn c_{16} in relativ weiten Grenzen um diesen Wert angenommen wird.

In Tabelle 5.2 sind die Koeffizienten der Zustandsgleichung für die untersuchten Stoffe angegeben. Die Meßwerte wurden gemäß

$$(w_{p,T})_i = \left(\frac{\Delta p_{res,i}}{p_0} \right)^{-2} \quad (5.11)$$

$$p_0 = 0.1 \text{ MPa} \quad (5.12)$$

gewichtet.

i	n _i	m _i	c _i / MPa (g cm ⁻³) ^{-n_i} K ^{-m_i}			
			Propan	n-Butan	n-Pentan	Acetonitril
1	2	1	0.120113137	E -1	-0.673915116	E -1
2	2	0	0.152094468	E 3	0.557505973	E 3
3	2	-1	-0.507435429	E 5	-0.475687546	E 5
4	2	-2	-0.599393773	E 7	-0.411164497	E 7
5	2	-4	0.809988273	E 11	0.865499235	E 11
6	3	1	0.180821325	E 1	0.542408655	E 1
7	3	0	-0.145922549	E 4	-0.207432228	E 4
8	4	1	0.167841048	E 1	0.254225393	E 1
9	6	0	0.462544838	E 4	0.328847876	E 4
10	3	-2	-0.913253752	E 9	-0.112400858	E 10
11	3	-3	0.730207770	E 12	0.740027437	E 12
12	3	-4	-0.167145656	E 15	-0.162182797	E 15
13	5	-2	-0.440327781	E 10	-0.108245238	E 11
14	5	-3	0.245080165	E 12	0.319237844	E 13
15	5	-4	0.671942344	E 15	0.469898600	E 15
c ₁₆ / (g cm ⁻³) ²			20.9458080	19.2620246	18.579073	17.7884002
R / J g ⁻¹ K ⁻¹			0.188545	0.143043	0.115234	0.202521
100σ _p			0.056	0.047	0.011	0.003

Tabelle 5.3 : Die Koeffizienten der Zustandsgleichung für Propan, n-Butan, n-Pentan und Acetonitril.

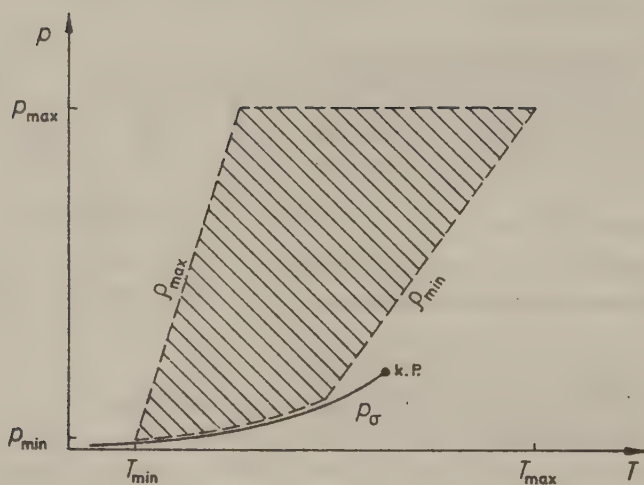


Bild 5.1 : Schematische Darstellung der Anwendungsbereiche der thermischen Zustandsgleichungen.

Stoff	Propan	n-Butan	n-Pentan	Acetonitril
$p_{\min}/\text{MPa}$	p_{σ}	p_{σ}	p_{σ}	p_{σ}
$p_{\max}/\text{MPa}$	60*	60	60	60
$\rho_{\min}/\text{gcm}^{-3}$	0.37	0.39	0.42	0.57
$\rho_{\max}/\text{gcm}^{-3}$	0.65	0.64	0.68	0.82
$T_{\min}/\text{K}$	165	240	240	255
$T_{\max}/\text{K}$	573	573	573	523

Tabelle 5.3 : Anwendungsbereiche der thermischen Zustandsgleichung
 (* der Druck $p_{\max}$ vermindert sich für Dichten $\rho > 0.56 \text{ gcm}^{-3}$ auf 43 MPa).

Die Meßwertwiedergabe durch die Zustandsgleichung verdeutlicht die Standardabweichung

$$\sigma_p = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(1 - \frac{p_{\text{ber},i}}{p_{\text{mess},i}} \right)^2 \quad (5.13)$$

Der Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichung ist durch die Angaben in Tabelle 5.3 abgegrenzt. Anschaulich zeigt dies auch Bild 5.1 . Ober den Bereich der zur Anpassung verwendeten Meßwerte hinaus kann die Zustandsgleichung nicht angewendet werden.

5.2. Propan

5.2.1. Der kritische Punkt von Propan

Eine Übersicht der wichtigsten Untersuchungen des kritischen Punktes von Propan zeigt Tabelle 5.4 . Wir haben dabei auch ältere Meßergebnisse berücksichtigt, die heute nicht als zuverlässig einzustufen sind, um die schrittweise Entwicklung des Kenntnisstandes aufzuzeigen.

Die Ergebnisse der älteren Untersuchungen von Sage et al. [37], Beattie et al. [38] und Deschner und Brown [39] weichen sehr stark von den heute als zuverlässig anzusehenden Werten ab. Hohe Unsicherheiten müssen für die Ergebnisse von Sage et al. [37] und Deschner und Brown [39] angenommen werden, die auch auf die mangelnde Reinheit des Versuchsstoffes zurückzuführen sind (Deschner und Brown [39]: Reinheit 98.27 % Propan). Beattie et al. [38] verwendeten dagegen Propan hoher Reinheit ($\geq 99.9\%$), was auch durch deren sehr genaue Dampfdruckmessungen dokumentiert ist. Mit hohem meßtechnischen Aufwand haben sie Isothermen im kritischen Gebiet

Autor	Jahr	T_c/K	p_c/MPa	$\rho_c/\text{g cm}^{-3}$
Sage et al. [37]	1934	373.26	4.435	0.232
Beattie et al. [38]	1935	369.96 ± 0.01	4.257 ± 0.002	0.226 ± 0.002
Deschner und Brown [39]	1940	370.0 ± 0.1	4.266	0.224
Reamer et al. [40]	1949	369.96 ^a	4.257 ^a	0.220
Kay und Rambosek [41]	1953	369.82	4.2492	-
Clegg und Rowlinson [42]	1955	369.81	4.2486	0.217
Sliwinski [43]	1969	369.840 ± 0.005	-	0.2200 ^b
Thomas und Harrison [44]	1982	369.85	4.24709	0.2185
Goodwin und Haynes [45]	1982	369.85 ^c	4.24746 ^d	0.2205 ^e
diese Arbeit	1983	369.85 ^c	4.2460 ^d	0.2185 ^e

Tabelle 5.4 : Auswahl der wichtigsten Untersuchungen des kritischen Punktes von Propan (*a*, übernommen von Beattie et al. [38]; *b*, hier berechnet; *c*, übernommen von Thomas und Harrison [44]; *d*, entsprechend der Dampfdruckgleichung; *e*, rechnerisch ermittelt).

bestimmt. Für die kritische Temperatur, die etwa 0.1 K zu hoch angenommen wurde, konnte gerade noch eine horizontale Tangente im p,v -Diagramm festgestellt werden.

Reamer et al. [40] haben sowohl die kritische Temperatur wie auch den kritischen Druck von Beattie et al. [38] übernommen. Die kritische Dichte wurde entsprechend der Regel von Cailletet und Mathias [47] aus Messungen der Siede- und Taudichte neu bestimmt.

Die Ergebnisse von Kay und Rambosek [41] stimmen sehr gut mit denen von Clegg und Rowlinson [42] überein. In beiden Untersuchungen wurde Propan hoher Reinheit (99.99 Mol-%) verwendet. Aus Messungen der Siede- und Taudichte haben Clegg und Rowlinson [42] entsprechend der Regel von Cailletet und Mathias [47] die kritische Dichte gefunden.

Sliwinski [43] hat die kritische Temperatur aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten mit hoher Genauigkeit bestimmt. Die Reinheit des Versuchsstoffes wird mit 99.99 Mol-% angegeben. Aus ebenfalls von Sliwinski [71] veröffentlichten Messungen für die Siede- und Taudichte haben wir die kritische Dichte nach der Regel von Cailletet und Mathias [47] bestimmt.

Das Meßprinzip, das Thomas und Harrison [44] verwendeten, geht auf Beattie und Mitarbeiter zurück. Im kritischen Gebiet wurde eine Anzahl von Messungen längs verschiedener Isothermen durchgeführt. Für $T_c = 369.85$ K ergab sich gerade noch eine horizontale Tangente im p,v -Diagramm. Der Versuchsstoff besaß eine Reinheit von 99.998 Mol-%.

Goodwin und Haynes [45] haben keine Messungen durchgeführt. Die kritische Temperatur wurde von Thomas und Harrison [44] übernommen, der kritische Druck folgt aus der von ihnen angepaßten Dampfdruckgleichung. Die kritische Dichte wurde aus den Siede- und Taudichten von Thomas und Harrison [44] entsprechend dem von Van Poolen [48] vorgeschlagenen Verfahren ermittelt.

In dieser Arbeit wurde die kritische Temperatur von Thomas und Harrison [44] übernommen. Aus unserer Dampfdruckgleichung folgt der kritische Druck mit $p_c = 4.2460$ MPa und liegt damit um 0.034% unter dem Wert von Goodwin und Haynes [45] bzw. 0.026% unter dem von Thomas und Harrison [44]. Beide Differenzen liegen damit innerhalb der anzunehmenden Meßunsicherheit. Die kritische Dichte wurde von Thomas und Harrison [44] übernommen. Dieser Wert ist um 0.9% niedriger als der von Goodwin und Haynes [45]. Auch diese Differenz liegt innerhalb der anzunehmenden Unsicherheit von ca. 1%.

Durch die kritische Prüfung der Literaturwerte haben wir letztlich für den kritischen Punkt von Propan Werte auswählen können, die mit hoher Sicherheit den wahren Zustandsgrößen entsprechen.

Die älteren Meßergebnisse für den kritischen Punkt von Propan sind ausführlich von Kobe und Lynn [49] und Kudchadker et al. [50] diskutiert worden.

5.2.2. Der Dampfdruck von flüssigem Propan

Der Dampfdruck von flüssigem Propan war in der Vergangenheit Gegenstand häufiger Untersuchungen. In Tabelle 5.5 sind die bekannten Dampfdruckmeßreihen in chronologischer Reihenfolge aufgelistet.

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K
Burrell und Robertson [52]	1916	149 - 229
Maass und Wright [53]	1921	230 - 250
Dana et al. [54]	1926	210 - 323
Young [55]	1928	217 - 312
Francis und Robbins [56]	1933	300 - 337
Sage et al. [37]	1934	294 - 369
Beattie et al. [38]	* 1935	323 - 348
Delaplace and Perrin [57]	1937	90 - 126
Kemp und Egan [58]	* 1938	166 - 232
Deschner und Brown [39]	1940	301 - 369
Gilliland und Scheeline [59]	1940	314 - 357
Cherney et al. [60]	1949	303 - 323
Reamer et al. [40]	1949	313 - 369
Tickner und Lossing [61]	1951	105 - 165
Clegg und Rowlinson [42]	1955	323 - 369
Carruth und Kobayashi [62]	* 1973	94 - 179
Mousa [63]	1977	334 - 369
Teichmann [18]	1978	324 - 364
Kratzke [64]	* 1980	311 - 368
Thomas und Harrison [44]	* 1982	258 - 369
diese Arbeit	* 1983	300 - 357

Tabelle 5.5 : Die bekannten Dampfdruckmeßreihen für Propan
(die mit * gekennzeichneten Meßreihen wurden zur Anpassung der Dampfdruckgleichung verwendet)

Unter der großen Zahl von Meßergebnissen wurden zuvor diejenigen ausgeschieden, die aus heutiger Sicht erheblich fehlerbehaftet sind. Als Ursache dafür sind hohe Unsicherheiten der Temperatur- und Druckmessung sowie vielfach mangelnde Reinheit des Versuchsstoffes zu nennen. Dazu zählen die Meßreihen von Burrell und Robertson [52], Maass und Wright [53], Dana et al. [54], Young [55], Francis und Robbins [56], Sage et al. [37], Delaplace und Perrin [57] (hier wurde von den Autoren die verwendete Druckeinheit nicht genannt), Deschner und Brown [39] und Gilliland und Scheeline [59]. Die Unterschiede dieser Meßergebnisse zu heute allgemein als zuverlässig anerkannten Werten betragen einige Prozent. In der Ablehnung dieser Meßreihen stimmen wir mit Goodwin und Haynes [45] überein.

Zunächst sollen die Meßergebnisse der verschiedenen Autoren oberhalb des normalen Siedepunktes* diskutiert werden. Die verschiedenen Meßreihen können recht anschaulich anhand von Bild 5.2 miteinander verglichen werden. Die relative Druckabweichung jedes Meßwertes von der neuen Dampfdruckgleichung ist in Abhängigkeit von der Meßtemperatur durch ein entsprechendes Symbol dargestellt.

Goodwin und Haynes [45] halten im oberen Temperaturbereich die Meßergebnisse von Beattie et al. [38], Thomas und Harrison [44] und Kratzke [64]** für sehr zuverlässig. Die Reinheit des verwendeten Versuchsstoffes betrug in dieser Untersuchung mehr als 99.95 Mol-% Propan. Mit diesen Meßergebnissen stimmen die hier berichteten Dampfdruckmessungen ausgezeichnet überein. Die Meßreihen bestätigen einander innerhalb eines Streubereiches von nur ± 0.05 % um die Dampfdruckgleichung.

Die Meßergebnisse von Teichmann [18] stimmen mit dem ausgewählten Datensatz recht gut überein. Es fällt die größere Streuung dieser Meßwerte auf.

* Die Dampfdruckgleichung liefert die normale Siedetemperatur
 $T_b = 231.04$ K.

** Hier sollen die drei Meßergebnisse für $T > 360$ K ausgeschieden werden.

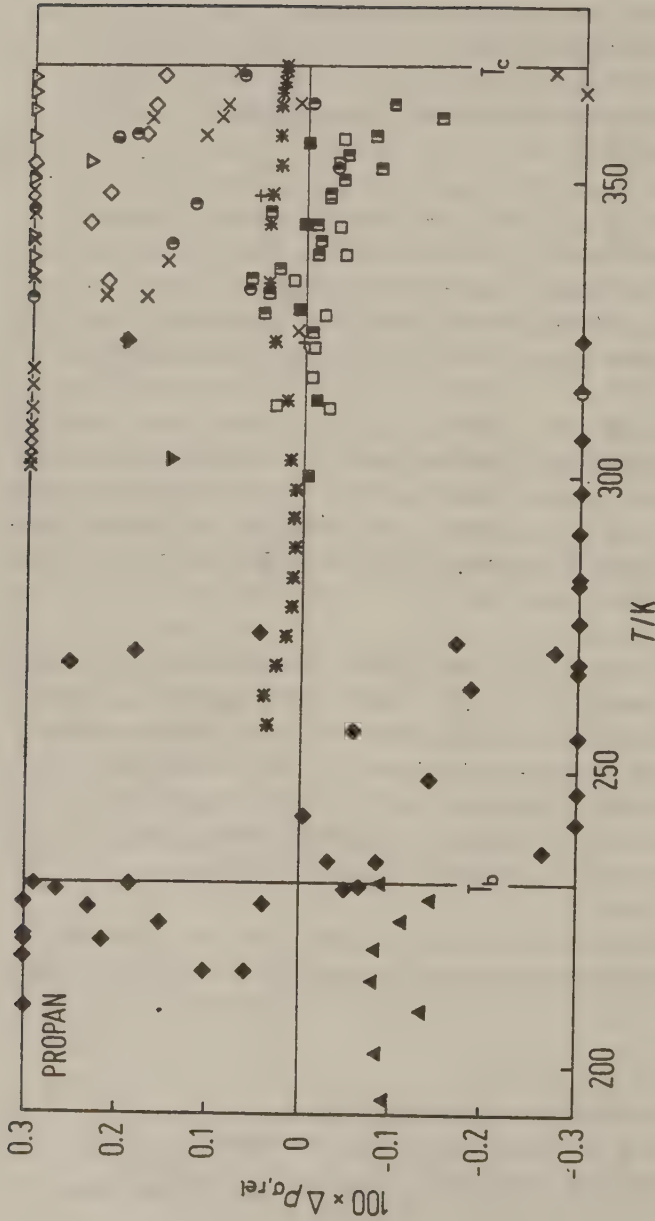


Bild 5.2 : Vergleich der Dampfdruckmeßwerte für Propan mit der neuen Dampfdruckgleichung.

(◆, Dana et al. [54]; +, Beattie et al. [38]; ▲, Kemp und Egan [58];
 ×, Deschner und Brown [39]; ●, Gilliland und Scheeline [59]; ▼, Cherney et al. [60];
 ○, Reamer et al. [40]; ◇, Clegg und Rowlinson [42]; ▽, Mousa [63]; □, Teichmann [18];
 □, Kratzke [64]; *, Thomas und Harrison [44]; ■, diese Arbeit).

Reamer et al. [40] haben Dampfdruckmessungen mit Propan von 99.9 %-iger Reinheit durchgeführt und geben eine relative Unsicherheit von 0.1 % für ihre Werte an. Die Meßergebnisse weichen geringfügig mehr von der Gleichung ab.

Clegg und Rowlinson [42] berichten Meßergebnisse, die im Mittel um 0.2 % über der Gleichung liegen. Die Reinheit des Versuchsstoffes ist mit 99.99 % angegeben. Bei 353 K betrug die Verschiebung des Dampfdruckes mit dem Dampf-Flüssigkeits-Anteil in der Meßzelle 0.13 %. An diese Werte schließen sich zu niedrigeren Temperaturen die Ergebnisse von Cherney et al. [60] an. Auch hier wurde eine sehr hohe Reinheit (99.99 %) genannt. Aus den angegebenen Unsicherheiten für die Temperatur- und Druckmessung ($\Delta T = 0.02$ K, $\Delta p/p = 0.07$ %) resultiert eine Unsicherheit von 0.12 % für die gemessenen Dampfdrücke.

Mit wesentlich höheren Unsicherheiten sind die Meßergebnisse von Mousa [63] mit Propan von 99.9 %-iger Reinheit behaftet. Die Temperaturunsicherheiten wurde auf $\Delta T = 0.2$ K geschätzt, die Druckunsicherheiten auf $\Delta p = 3.447$ kPa. Die gemessenen Drücke liegen bis zu 0.7 % höher als die berechneten Werte.

Im Bereich niedrigerer Temperaturen ($T \leq T_b$) haben wir die Meßergebnisse von Kemp und Egan [58] und Carruth und Kobayashi [62] zur Anpassung der Dampfdruckgleichung herangezogen. Kemp und Egan [58] verwendeten Propan mit einer Reinheit von 99.9 %. Die Unsicherheit der gemessenen Dampfdrücke schätzen wir auf 0.2 bis 0.5 %. Alle Ergebnisse werden innerhalb dieser Unsicherheit wiedergegeben.

Die Dampfdruckmeßergebnisse für Propan unterhalb von 165 K sind sehr unsicher. Hierfür sind besondere meßtechnische Schwierigkeiten der Druckmessung verantwortlich. Auch geringe Verunreinigungen des Versuchsstoffes wirken sich stark aus. Wir haben die Werte von Carruth und Kobaya-

* Die Autoren schätzen die Unsicherheit der Temperaturmessung auf "einge Hundertstel Grad". Daraus resultiert für die Dampfdrücke eine relative Unsicherheit von 0.2 bis 0.5 %.

shi [62] wegen der höheren Reinheit des Versuchsstoffes (99.99 % Propan) denen von Tickner und Lossing [61] (Reinheit 99.7 %) vorgezogen. Die Abweichungen von der Dampfdruckgleichung sind in beiden Fällen beträchtlich (vergl. Anhang A1).

Die Dampfdruckgleichung gibt die ausgewählten Meßwerte bei Temperaturen von 165 K bis zum kritischen Punkt innerhalb der abgeschätzten Meßunsicherheit wieder.

5.2.3. Die Dichte von siedendem flüssigem Propan

Auch für die Siededichte von Propan sind bislang viele Untersuchungen durchgeführt worden. Die zum Teil unzureichende Übereinstimmung der unterschiedlichen Meßergebnisse macht auch hier wieder eine sorgfältige Auswahl der Meßreihen notwendig. Tabelle 5.6 nennt die bekanntesten Untersuchungen der Dichte von siedendem flüssigem Propan. Es können vorab die Meßreihen von Dana et al. [54] (Reinheit 99.0 %), Sage et al. [37] und Deschner und Brown [39] (Reinheit 98.7 %) wegen zu hoher Unsicherheiten ausscheiden. Auch die Meßergebnisse von Reamer et al. [40] (Reinheit 99.9 %, geschätzte Dichteunsicherheit 0.2 %) bleiben unberücksichtigt*.

Bild 5.3 zeigt die Wiedergabe gemessener Siededichten durch die neue Gleichung.

Sehr genaue Meßergebnisse für die Siededichte sollten innerhalb eines Streubereiches von höchstens ± 0.1 % miteinander übereinstimmen. Diese Forderung erfüllen im unteren Temperaturbereich ($T < 230$ K) die Meßreihen von Klosek und McKinley [68] (Reinheit 99.9 % oder besser), Shanaa und Viswanath [69] (Reinheit 99.97 %, Dichteunsicherheit $3 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$), Rodosevich und Miller [73] (Reinheit 99.99 %, relative Dichteunsicherheit kleiner als 0.1 %), Haynes und Hiza [75] (Reinheit 99.99 %, rela-

* Auch Goodwin und Haynes [45] haben diese Meßreihen unberücksichtigt gelassen.

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K
Dana et al. [54]	1926	273 - 329
Sage et al. [37]	1934	294 - 369
Van der Vet [65]	1937	288 - 323
Deschner und Brown [39]	1940	313 - 369
TC-NGAA [66]	1942	231 - 333
Reamer et al. [40]	1949	313 - 369
Clegg und Rowlinson [42]	1955	323 - 369
Seemann und Urban [67]	1963	203 - 299
Klosek und McKinley [68]	* 1968	89 - 133
Shanaa und Viswanath [69]	* 1968	108
Jensen und Kurata [70]	1969	93 - 133
Sliwinski [71]	* 1969	283 - 369
Kahre [72]	1973	278 - 328
Rodosevich und Miller [73]	* 1973	91 - 115
McClune [74]	* 1976	93 - 173
Haynes und Hiza [75]	* 1977	100 - 289
Orrit und Laupretre [76]	* 1978	86 - 244
Ely und Kobayashi [77]	1978	165 - 288
Thomas und Harrison [44]	* 1982	258 - 369
diese Arbeit	* 1983	245 - 325

Tabelle 5.6 : Die bekanntesten experimentellen Untersuchungen der Siededichte von Propan. (Die mit * gekennzeichneten Meßreihen wurden zum Anpassen der Siededichtengleichung verwendet)

tive Dichteunsicherheit zwischen 0.06 und 0.1 %) und Orrit und Laupretre [76] (relative Dichteunsicherheit höchstens 0.07 %).

An diese Ergebnisse schließen sich bei höheren Temperaturen die von Sliwinski [71] (Reinheit 99.974 %, relative Dichteunsicherheit wenige 10^{-4}), Kahre [72] (Reinheit 99.9 %, relative Dichteunsicherheit besser als 0.1 %) sowie die eigenen an. Die genannten Meßreihen dürfen als be-

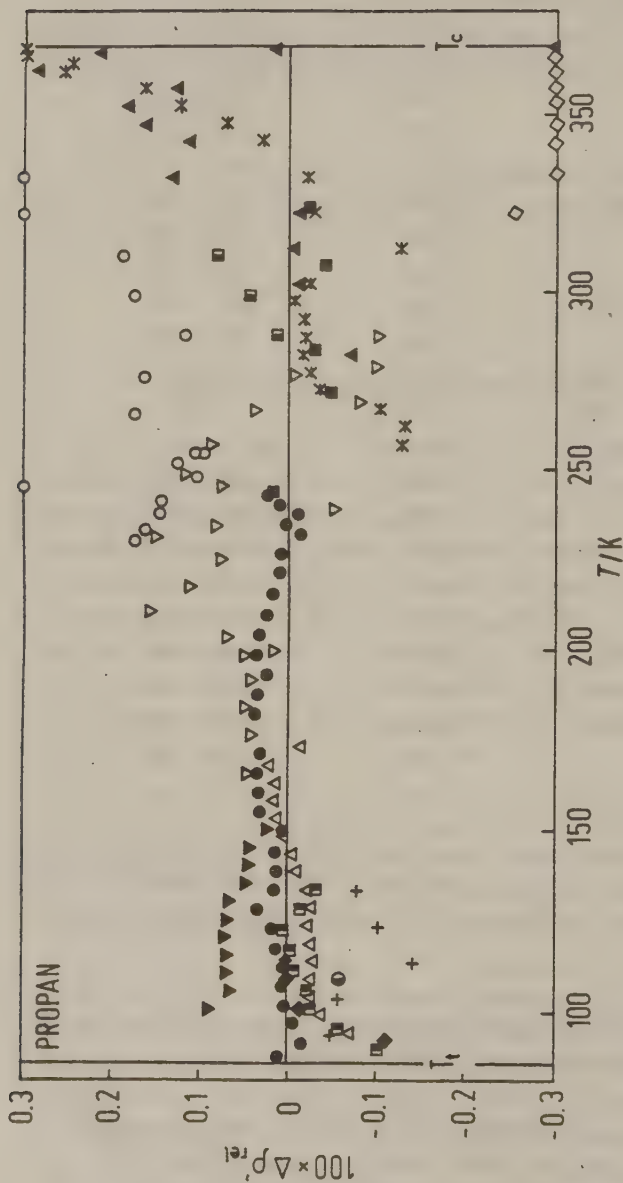


Bild 5.3 : Vergleich gemessener Siededichten für Propan mit der neuen Gleichung (O, TC-NGAA [66];
 O, Reamer et al. [40]; $\diamond$, Clegg und Rowlinson [42]; $\square$, Klosek und McKinley [68];
 O, Shanaa und Viswanath [69]; +, Jensen und Kurata [70]; $\blacktriangle$, Sliwinski [71];
 $\blacksquare$, Kahre [72]; $\blacklozenge$, Rodosevich und Miller [73]; $\triangle$, McClune [74]; $\blacktriangledown$, Haynes und Hiza [75];
 O, Orrit und Laupretre [76]; ∇ , Ely und Kobayashi [77]; $\times$, Thomas und Harrison [44];
 $\blacksquare$, diese Arbeit).

sonders zuverlässig angesehen werden. Sie wurden bei der Anpassung der Gleichung berücksichtigt. Mit Ausnahme weniger Meßergebnisse in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes werden die ausgewählten Meßergebnisse auf besser als $\Delta \rho/\rho = 0.1 \%$ wiedergegeben. Die größeren Abweichungen im kritischen Gebiet sind auf die sehr starke Temperaturabhängigkeit der Siededichte zurückzuführen.

Ely und Kobayashi [77] haben mit flüssigem Propan p, ρ, T -Messungen nach dem Isochorenverfahren durchgeführt. Durch Extrapolation der isochoren Meßergebnisse auf den Sättigungszustand haben sie Siededichten ermittelt, die bei Temperaturen von 166 bis 204 K sehr gut mit denen von Orrit und Laupretre [76] übereinstimmen. Bei höheren Temperaturen weichen die extrapolierten Siededichten um bis zu 0.15 % von der Gleichung ab.

Die von TC-NGAA [66] genannten Siededichten erscheinen im Mittel um 0.15 % zu hoch. Der Versuchsstoff enthielt nur 99.8 % Propan. Die angegebenen Meßunsicherheiten (relative Dichteunsicherheit 0.03 % für $T > 255 \text{ K}$ und 0.015 % für $T < 255 \text{ K}$) halten wir für zu niedrig.

Clegg und Rowlinson [42] haben Propan hoher Reinheit (99.99 %) für ihre Untersuchung verwendet. Die Dichteunsicherheit ist auf 0.5 % geschätzt worden. Um bis zu 2 % sind die gemessenen Siededichten niedriger als die berechneten. Auch Das und Eubank [51] weisen darauf hin.

Die Ergebnisse von Jensen und Kurata [70] weichen um bis zu -0.15 % von den berechneten Werten ab. Die Autoren schätzen die Meßunsicherheit auf $\Delta \rho/\rho = 0.5 \%$. Der Versuchsstoff enthielt als Hauptverunreinigung 0.07 % Stickstoff.

5.2.4. Die thermischen Zustandsgrößen des komprimierten flüssigen Propans

Tabelle 5.7 nennt die bekannten p, ρ, T -Meßreihen für Propan im Bereich mittlerer und hoher Dichten. Eine anschauliche Darstellung der Meßbereiche verschiedener Untersuchungen gibt Bild 5.4 anhand eines p, T -Diagramms

Autor	Temperaturbereich T/K	Druckbereich p/MPa
Sage et al. [37]	294 - 378	0.2 - 20.7
Beattie et al. [78]	369 - 548	2.4 - 31.0
Deschner, Brown [39]	303 - 609	0.1 - 14.2
Lu [79]	243 - 293	0.5 - 6.0
Reamer et al. [40]	311 - 511	0.1 - 68.9
Dittmar et al. [80]	273 - 413	1.0 - 103.5
Huang et al. [81]	173 - 273	7.0 - 35.0
Tomlinson [82]	278 - 328	1.1 - 13.8
Teichmann [18]	* 323 - 573	2.8 - 60.0
Ely, Kobayashi [77]	* 166 - 324	0.3 - 42.8
Thomas, Harrison [44]	258 - 623	0.6 - 40.0
Haynes [83]	90 - 300	0.6 - 37.5
Diese Arbeit	* 247 - 490	2.2 - 60.0

Tabelle 5.7 : Die bekannten p, ρ, T -Meßreihen für Propan bei hohen Dichten (Die mit * gekennzeichneten Meßreihen wurden zur Anpassung der Zustandsgleichung verwendet).

Die Zustandsgleichung soll nur im fluiden Zustandsbereich hoher Dichte ($\rho > 1.7 \rho_c$) anwendbar sein. Daher beschränkt sich die Diskussion der verschiedenen Datensätze und deren Wiedergabe durch die Zustandsgleichung nur auf diesen Bereich. Zur Anpassung der Zustandsgleichung wurden neben den eigenen Meßresultaten die von Ely und Kobayashi [77] und Teichmann [18] verwendet.

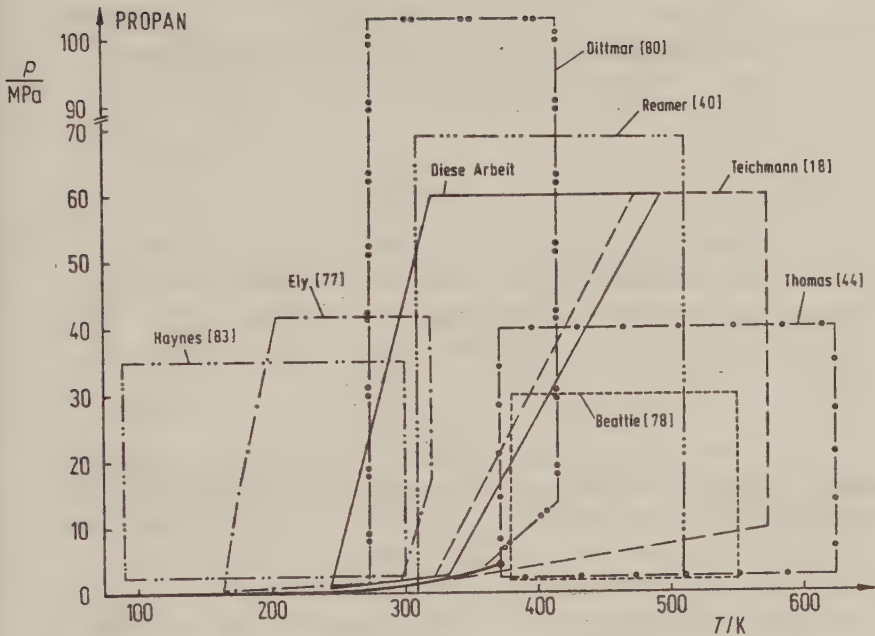


Bild 5.4 : Die Meßbereiche verschiedener Autoren im p,T-Diagramm für Propan.

Die eigenen Meßergebnisse mit hochreinem Propan erfassen den Dichtebereich von 0.44 bis 0.56 g cm^{-3} bei Drücken bis 60 MPa . Die resultierende Dichtemeßunsicherheit wurde auf 0.05% geschätzt (vergl. Kap. 4). Teichmann [18] hat p, ρ ,T-Messungen bei Dichten von 0.11 bis 0.46 g cm^{-3} ausgeführt. Hier werden nur die Ergebnisse für Dichten $\rho > 0.37 \text{ g cm}^{-3}$ ($1.7 \rho_c$) berücksichtigt. Die resultierende Unsicherheit der gemessenen Dichten beträgt etwa 0.1% .

Bild 5.5 : Vergleich der p,ρ,T-Meßergebnisse für Propan mit der neuen Zustandsgleichung entlang ausgewählter Isochoren
(○, Sage et al. [37]; +, Beattie et al. [78]; X, Deschner und Brown [39]; ◆, Lu [79]; ●, Reamer et al. [40]; ▼, Dittmar et al. [80]; ▲, Huang et al. [81]; △, Tomlinson [82]; ■, Teichmann [18]; ▽, Ely und Kobayashi [77]; ✕, Thomas und Harrison [44]; ◇, Haynes [83]; ■, diese Arbeit).

Auf ebenfalls 0.1 % schätzen Ely und Kobayashi [77] die Dichteunsicherheit ihrer Meßergebnisse mit Propan von 99.98 %-iger Reinheit. Sie erstrecken sich über einen Dichtebereich von 0.51 bis 0.65 gcm⁻³. Eine ausführliche Beschreibung der Meßanlage ist früher gegeben worden [84].

In diesen drei Untersuchungen ist jeweils das Isochorenverfahren angewendet worden. Aus der Darstellung der relativen Dichteabweichung der Meßwerte von der Zustandsgleichung als Funktion des Druckes längs unterschiedlicher Isochoren* gemäß Bild 5.5 erkennt man, daß unsere Meßergebnisse mit denen von Teichmann [18] innerhalb eines Streubereiches von 0.05 % u die Zustandsgleichung übereinstimmen. Mit den Werten von Ely und Kobayashi [77] stimmen unsere Werte innerhalb eines Streubereiches von 0.1 % überein. Die Zustandsgleichung gibt die Meßwerte des ausgewählten Datensatzes innerhalb ihrer Meßunsicherheit wieder.

Mit dem ausgewählten Datensatz stimmen auch die Meßwerte von Tomlinson [82] sehr gut überein, die zur Anpassung nicht berücksichtigt wurden, da sie nur einen kleineren Ausschnitt des flüssigen Gebietes erfassen (vergl. Bild 5.4). Hier wurde ebenso wie in der Untersuchung von Dittmar et al. [80] das Isochorenverfahren angewendet. Dittmar et al. [80] geben eine Dichteunsicherheit von 0.5 % an. Die Übereinstimmung mit der Zustandsgleichung ist im allgemeinen besser als 0.2 %.

* Auf den genannten Isochoren sind alle Meßwerte vertreten, deren Dichte um weniger als 0.005 gcm⁻³ vom Nominalwert abweicht.

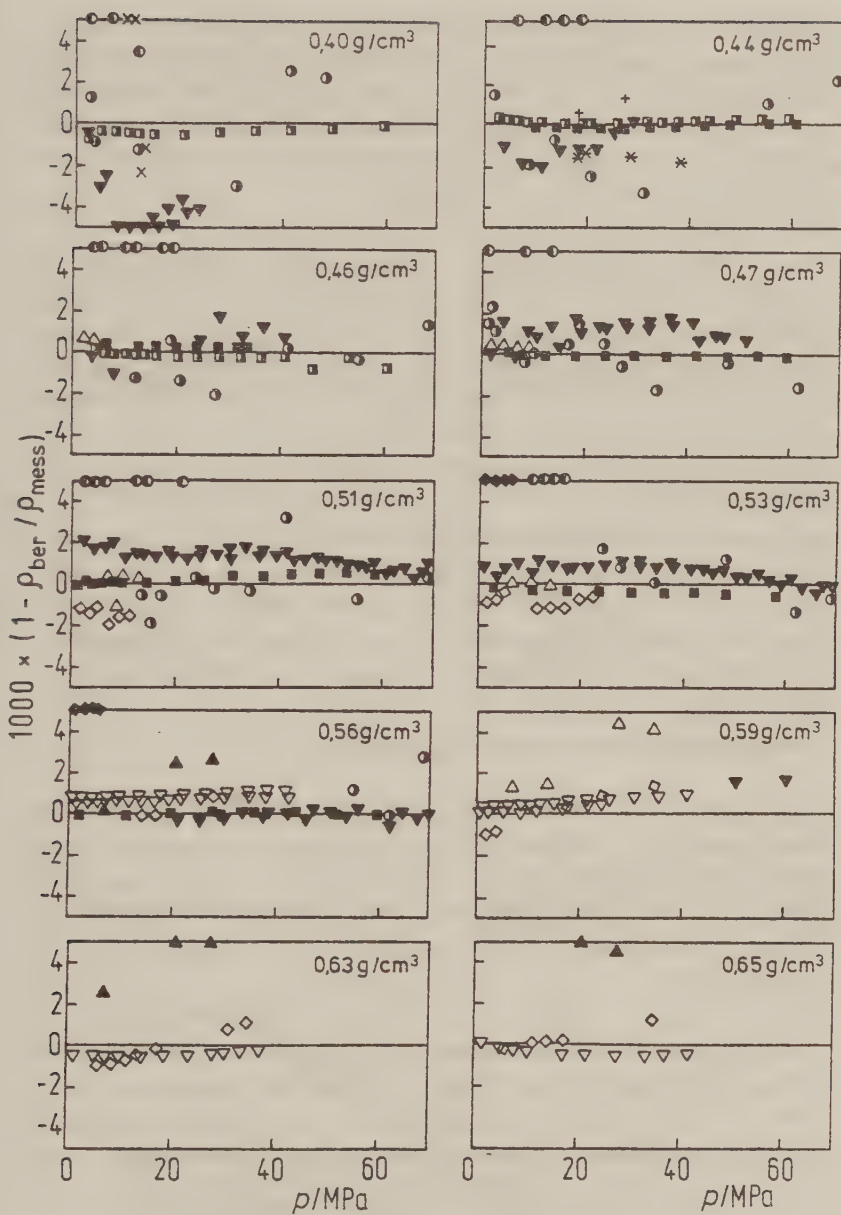


Bild 5.5 : (Erläuterungen siehe nebenstehend)

Beattie et al. [78] und Thomas und Harrison [44] haben isotherme p, ρ, T -Messungen durchgeführt und verwenden das gleiche Meßprinzip. Nur wenige Meßergebnisse liegen für den Hochdichtebereich bei Temperaturen oberhalb T_c vor. Mit dem ausgewählten Datensatz ist die Übereinstimmung innerhalb von 0.1 % gegeben, obgleich die Autoren die Meßunsicherheit bei hohen Dichten auf bis zu 0.3 % schätzen.

Erst kürzlich sind isotherme p, ρ, T -Meßergebnisse von Haynes [83] mit flüssigem Propan bekannt geworden. Deren relative Dichteunsicherheit ist kleiner als 0.2%. Goodwin und Haynes [45] haben diese Werte zum Aufstellen ihrer Zustandsgleichung verwendet. Wir haben diese Werte nicht berücksichtigt, obgleich sie den Gültigkeitsbereich unserer Gleichung zu tieferen Temperaturen erweitert hätten. Eine Beurteilung der Meßergebnisse ist anhand von Bild 5.6 besonders gut möglich. Dort ist die relative Dichteabweichung der Meßwerte von der Zustandsgleichung als Funktion des Druckes längs unterschiedlicher Isothermen* dargestellt worden. Gegenüber der Zustandsgleichung, die in dem Temperaturbereich von 180 bis 300 K durch Meßwerte von Ely und Kobayashi [77], Tomlinson [82] und eigene bestätigt wird, zeigen die Resultate von Haynes [83] eine systematisch andere Druckabhängigkeit der Dichte. Es lassen sich bei Berücksichtigung der Meßwerte von Haynes [83] die in Kap. 6 bezeichneten kalorischen Zustandsgrößen weniger genau berechnen.

Auch Reamer et al. [40] haben p, ρ, T -Messungen nach dem Isochorenverfahren durchgeführt. Es wurden für Druck und Temperatur geglättete Werte in Tabellenform angegeben. Deren Dichteunsicherheit ist nach Angabe der Autoren 0.2 %. Wir beobachteten eine Streuung von 0.3 % um die Zustandsgleichung. Die Meßanlage ist von Sage und Lacey [85] detailliert beschrieben worden.

Ziel der Untersuchungen von Huang et al. [81] war die experimentelle Bestimmung der Viskosität des flüssigen Propans bei Temperaturen von 173 bis 273 K. Dazu wurden die zugehörigen Dichten benötigt, die zum damaligen Zeitpunkt nicht bekannt waren. Aus diesem Grunde haben

* Auf den genannten Isothermen sind alle Meßwerte vertreten, deren Temperatur um weniger als 2 K vom Nominalwert abweicht.

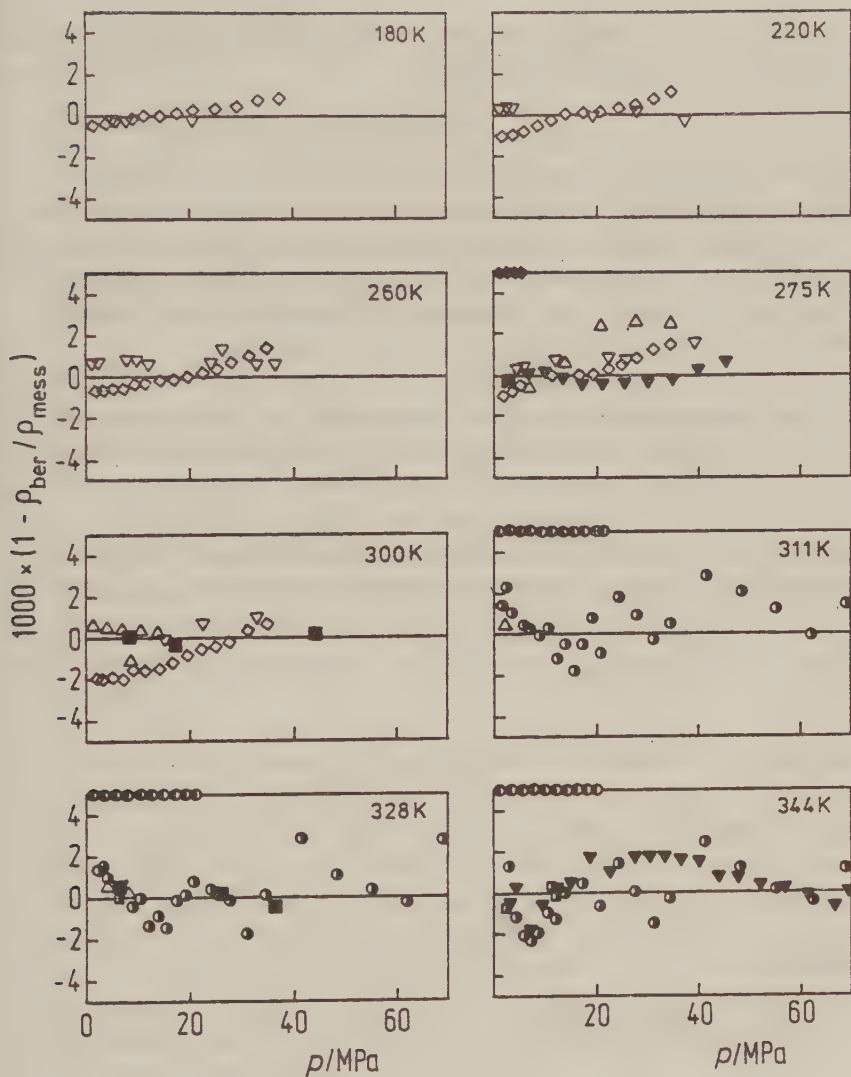


Bild 5.6 : Vergleich der p, ρ, T -Meßergebnisse für Propan mit der neuen Zustandsgleichung entlang ausgewählter Isothermen (●, Sage et al. [37]; ◆, Lu [79]; ○, Reamer et al. [37]; ▼, Dittmar et al. [80]; ▲, Tomlinson [82]; □, Teichmann [18]; ▽, Ely und Kobayashi [77]; ◇, Haynes [83]; □, diese Arbeit).

Huang et al. [81] ebenfalls Dichtemessungen durchgeführt, deren Unsicherheit auf 0.5 % geschätzt wurde.

Wenig zuverlässig erscheinen die p, ρ, T -Messungen von Sage et al. [37], Deschner und Brown [39] und Lu (die von Burgoyne [79] zitiert wurden) mit flüssigem Propan. Die gemessenen Dichten dieser drei Untersuchungen liegen um mehr als 0.5 % höher als die des ausgewählten Datensatzes. Dafür sind systematische Meßfehler ebenso verantwortlich zu machen wie eine mangelnde Reinheit des Versuchsstoffes. Besonders starke Verunreinigungen (1.73 %) berichten Deschner und Brown [39].

Als Ergebnis des Vergleiches der unterschiedlichen p, ρ, T -Messungen kann es als gesichert gelten, daß die Meßwerte des ausgewählten Datensatzes die "wahren" thermischen Zustandsgrößen des flüssigem Propan innerhalb ihrer Meßunsicherheit wiedergeben. Die an diese Werte angepaßte thermische Zustandsgleichung sollte somit auch zur Berechnung kalorischer Zustandsgrößen verwendet werden können (vergl. Kap. 6).

5.3. Normal-Butan

5.3.1. Der kritische Punkt von n-Butan

Für den kritischen Punkt von n-Butan liegen aus neuerer Zeit keine experimentellen Untersuchungen vor. Zur Beurteilung der älteren Meßergebnisse verweisen wir auf die Übersichten von Kobe und Lynn [49] und Kudchadker et al. [50]. In Tabelle 5.8 sind die Ergebnisse von drei ausgewählten experimentellen Untersuchungen wiedergegeben.

Beattie et al. [89] haben Messungen entlang verschiedener Isothermen im kritischen Gebiet durchgeführt. Im p, v -Diagramm ergab sich für die ausgewählten kritischen Daten gerade noch eine horizontale Tangente.

Wenig später hat Kay [90] seine Untersuchungsergebnisse publiziert. Die kritische Temperatur liegt deutlich über Beattie's Wert [89]. In beiden Untersuchungen wird die mangelnde Reinheit des Versuchsstoffes beklagt. Der Dampfdruck änderte sich mit dem Dampf-Flüssigkeits-Verhältnis weitaus stärker, als es aufgrund der jeweils abgeschätzten Meßunsicherheit akzeptabel wäre.

Die kritische Temperatur von n-Butan ist in sehr vielen Untersuchungen von Beattie et al. [89] übernommen worden. Hier sind die Arbeiten von Kobe und Lynn [49] und Kudchadker et al. [50] besonders hervorzuheben. Später haben auch Das et al. [94] diesen Wert verwendet ohne eine Umrechnung entsprechend der heute gültigen Temperaturskala (ITS-68) durchzuführen. Von Das et al. [94] haben Goodwin und Haynes [92] die kritische Temperatur übernommen. Den kritischen Druck bestimmten sie aus ihrer Dampfdruckgleichung. Die kritische Dichte wurde so ausgewählt, daß sich eine optimale Anpassung der Gleichungen für die Siede- und Taudichten sowie der Zustandsgleichung ergibt.

In dieser Arbeit wird die kritische Temperatur von Connolly [91] übernommen (unter Berücksichtigung einer Umrechnung in die ITS-68). Der Autor verwendete n-Butan sehr hoher Reinheit (99.99 Mol-%). Dagegen enthielt Beattie's [89] Probe erhebliche Verunreinigungen, die allerdings nicht beziffert wurden (vergl. Kap. 5.3.2.). Aus unserer Dampfdruckgleichung folgt

der kritische Druck, der nur um 0.02 % unter dem von Connolly [91] genannten Wert liegt. Die kritische Dichte haben wir von Haynes und Goodwin [92] übernommen.

Autor	Jahr	T_c/K	p_c/MPa	$\rho_c/\text{g cm}^{-3}$
Beattie et al. [89]	1939	425.18 ± 0.01	3.797 ± 0.002	0.225 ± 0.002
Kay [90]	1940	425.4	3.793	0.228
Connolly [91]	1962	425.14	3.7845	-
Haynes and Goodwin [92]	1982	425.16 ^a	3.7960 ^b	0.22785 ^c
diese Arbeit	1983	425.14 ^d	3.78385 ^b	0.22785 ^e

Tabelle 5.8 : Auswahl der wichtigsten Untersuchungen des kritischen Punktes von n-Butan (α , übernommen von Beattie et al. [99] ohne Anpassung an die IPTS-68; b , aus Dampfdruckgleichung berechnet; c , aus Anpassung für Siede- und Taudichten sowie der thermische Zustandsgleichung; d , übernommen von Connolly [91]; e , übernommen von Haynes und Goodwin [92]).

5.3.2. Der Dampfdruck von flüssigem n-Butan

Tabelle 5.9 nennt die bekannten Untersuchungen des Dampfdruckes von flüssigem n-Butan. Vorab werden die Meßreihen von Burell und Robertson [95], Seibert und Burrell [96], Dana et al. [54], Young [55], Delaplace und Perrin [56] ausgeschieden, die aufgrund der verwendeten Meßapparatur und der geringen Reinheit des Versuchsstoffes hohe Unsicherheiten aufweisen und daher als wenig zuverlässig anzusehen sind. In der Ablehnung dieser Meßergebnisse stimmen wir mit Haynes und Goodwin [92] überein.

Eine anschauliche Darstellung der Lage unterschiedlicher Meßreihen gibt Bild 5.7 . Hier sind die Abweichungen der Meßwerte von der neuen Dampfdruckgleichung durch Symbole dargestellt.

Zunächst sollen die Messungen oberhalb des normalen Siedepunktes* miteinander verglichen werden. Unsere Meßergebnisse stimmen sehr gut mit denen Connolly's [91] überein**. Beide Meßreihen geben die Dampfdruckkurve sehr zuverlässig wieder und bilden die Grundlage zur Anpassung der Dampfdruckgleichung in diesem Bereich.

Die Untersuchungen von Martinez-Ortiz und Manley [102] und Flebbe et al. [103] sind mit der gleichen Meßanlage durchgeführt worden. In beiden Fällen wurde n-Butan sehr hoher Reinheit (99.99 Mol-% [102], 99.95 Gew.-% [103]) verwendet. Die resultierende Unsicherheit der berichteten Dampfdrücke ist kleiner als 0.1 %. Die Ergebnisse bestätigen unsere Messungen sehr gut.

Innerhalb von ± 0.3 % streuen die Meßergebnisse von Olds et al. [99] und Hirata und Suda [101] um die Gleichung, was der Meßunsicherheit dieser Werte entspricht.

Beattie's [89] Resultate weichen systematisch von der Gleichung ab. Die Unterschiede wachsen mit steigender Temperatur bis auf 0.3 % an. Als Ursache für diese Differenzen nehmen wir erhebliche Verunreinigungen des Versuchsstoffes an. Die Autoren geben an, daß sich der Dampfdruck mit dem Dampf-Flüssigkeits-Anteil in der Meßzelle um 1 bis 2 kPa änderte. Diese Änderung ist um einiges größer als die Unsicherheit der Temperatur- und Druckmessung. Als Hauptverunreinigung wird i-Butan vermutet.

* Die Dampfdruckgleichung liefert die normale Siedetemperatur $T_b=272.63$ K.

** Connolly und Kandalic [105] haben mit der gleichen Meßeinrichtung auch den Dampfdruck von Benzol gemessen. Diese Messungen erscheinen als sehr zuverlässig [162].

Autor	Jahr	Temperaturbereich
Burrell und Robertson [95]	1915	160 - 273
Seibert und Burrell [96]	1915	273 - 403
Dana et al. [54]	1926	255 - 330
Young [55]	1928	195 - 403
Delaplace und Perrin [57]	1937	135 - 151
Sage et al. [97]	1937	292 - 388
Beattie et al. [89]	1939	348 - 423
Aston und Messerly [98]	* 1940	195 - 273
Kay [90]	1940	336 - 389
Olds et al. [99]	1944	311 - 411
Wackher et al. [100]	1945	205 - 279
Tickner und Lossing [61]	1951	135 - 195
Connolly [91]	* 1962	344 - 425
Hirata und Suda [101]	1966	333 - 401
Carruth und Kobayashi [62]	* 1973	135 - 213
Martinez-Ortiz und Manley [102]	1978	294 - 344
Flebbe et al. [103]	1982	278 - 358
diese Arbeit [104]	* 1983	320 - 423

Tabelle 5.9 : Die bekanntesten Dampfdruckmeßreihen für n-Butan (Die mit * gekennzeichneten Meßreihen wurden zur Anpassung der Dampfdruckgleichung verwendet).

Ähnliche Beobachtungen hat Kay [90] gemacht mit dem Unterschied, daß die Dampfdruckveränderung sogar bis zu 5 kPa ausmachten. Auch hier wird i-Butan als Hauptverunreinigung genannt.

Die Dampfdruckmessungen von Sage et al. [97] weichen von der Dampfdruckgleichung systematisch bis zu 1 % ab. Der Versuchsstoff enthielt Verunreinigungen von 0.3 Mol-% i-Butan.

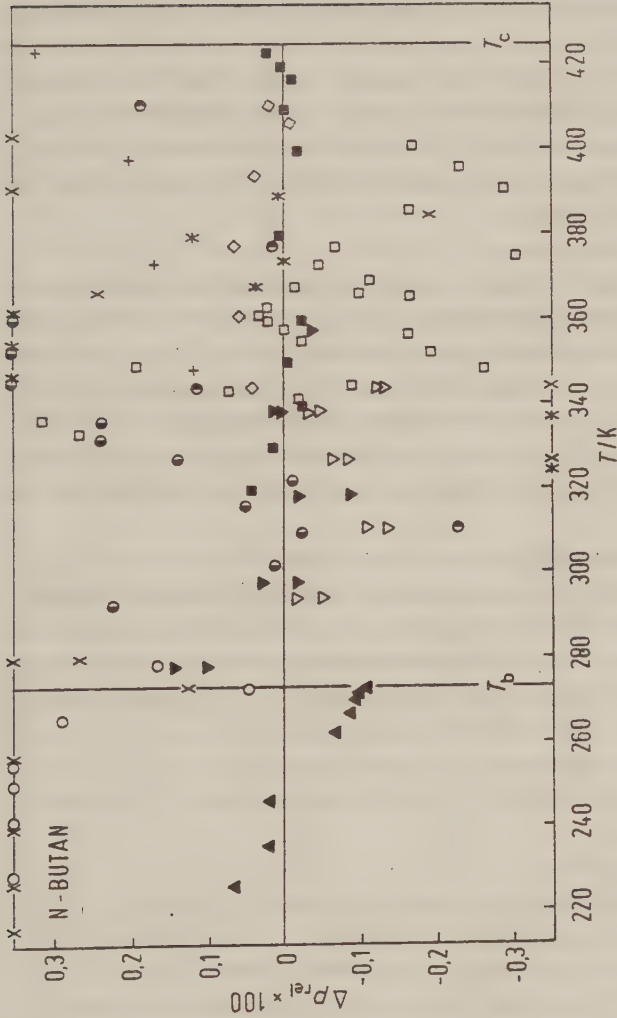


Bild 5.7 : Vergleich der Dampfdruckmeßergebnisse für n-Butan mit der neuen Dampfdruckgleichung
 (X , Young [55]; ● , Delaplace und Perrin [57]; ○ , Sage et al. [97];
 + , Beattie et al. [89]; ▲ , Aston und Messerly [98]; ✕ , Kay [90];
 ◆ , Oids et al. [99]; ○ , Wackher et al. [100]; ■ , Tickner und Lossing [61];
 ◇ , Connolly [91]; □ , Hirata und Suda [101]; △ , Carruth und Kobayashi [62];
 ▼ , Martines-Ortiz und Manley [102]; ▼ , Flebbe et al. [103]; ■ , diese Arbeit).

Unterhalb des normalen Siedepunktes sind die Dampfdruckmessungen von Aston und Messerly [98] und Carruth und Kobayashi [62] zur Anpassung der Dampfdruckgleichung berücksichtigt worden. Die Ergebnisse von Aston und Messerly [98] mit hochreinem Versuchsstoff (Verunreinigungen nur 0.001 Mol-%) zeigen geringe Streuung und schließen sich gut an die ausgewählten Werte bei höheren Temperaturen an. Gegenüber diesen Resultaten weichen die Meßergebnisse von Wackher et al. [100] insbesondere bei niedrigen Temperaturen systematisch ab. Die Unsicherheit der Temperaturmessung wird mit 0.1 K beziffert, die Reinheit des Versuchsstoffes wird mit 99 % n-Butan und besser angegeben.

Bei noch niedrigeren Temperaturen bis hinab zum Tripelpunkt* treten besondere meßtechnische Schwierigkeiten auf, auch die Reinheit des Versuchsstoffes ist von entscheidender Bedeutung. Wir haben zur Anpassung der Dampfdruckkurve die Meßergebnisse von Carruth und Kobayashi [62] denen von Tickner und Lossing [61] wegen der höheren Reinheit des Versuchsstoffes (99.99 % [62]; 99.7 % [61]) vorgezogen. Auch schließen sich die Werte günstiger an die Meßergebnisse von Aston und Messerly [98] an.

Durch den ausgewählten Datensatz, der neben den eigenen die Meßergebnisse von Connolly [91], Aston und Messerly [98] und Carruth und Kobayashi [62] enthält, ist sichergestellt, daß die Dampfdruckgleichung im gesamten Temperaturbereich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt an die derzeit verläßlichsten Werte angepaßt wurde. Die ausgewählten Daten werden oberhalb von 220 K innerhalb einer Streubreite von 0.1 %, oberhalb von 320 K sogar innerhalb von 0.05 % wiedergegeben.

* Tripelpunkt von n-Butan: $T_t = 134.86 \text{ K}$ [92-94]
 $p_t = 0.61 \text{ Pa}$ aus Dampfdruckgleichung.

5.3.3. Die Dichte von siedendem flüssigem n-Butan

Auch für n-Butan sind in den letzten Jahren ausgezeichnete Meßergebnisse für die Siededichte veröffentlicht worden. Tab. 5.10 nennt die bekannten Meßreihen.

Im Temperaturbereich ($T < 230 \text{ K}$) findet man eine gute Übereinstimmung der Meßergebnisse von McClune [74] (Reinheit 99.7 % n-Butan; relative Dichteunsicherheit $\Delta \rho' / \rho' = 0.1 \%$), Haynes und Hiza [75] (Reinheit 99.9 %; $\Delta \rho' / \rho' = 0.1 \%$ bei niedrigen und 0.06 % bei höheren Meßtemperaturen) und Orrit und Lauprete [76] (keine Angaben zur Reinheit; $\Delta \rho' / \rho' \leq 0.07 \%$). Bei höheren Meßtemperaturen kommen neben den eigenen Resultaten die von Connolly [109] (Reinheit 99.85 %; relative Dichteunsicherheit wenige 10^{-4}) und Sliwinski [71] (Reinheit 99.97 %; relative Dichteunsicherheit wenige 10^{-4}) hinzu. Diese Meßreihen können als besonders zuverlässig angesehen werden. Sie stimmen innerhalb von $\Delta \rho' / \rho = \pm 0.1 \%$ miteinander überein und werden auch durch die Gleichung innerhalb dieses Streubereiches wiedergegeben (vergl. Bild 5.8).

Im Rahmen einer umfassenden Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften von n-Butan haben Haynes und Goodwin [92] die Meßreihen von Dana et al. [54] (Reinheit 99.0 %) und Sage et al. [97] (Reinheit 99.7 %) als weniger zuverlässig ausgeschieden. Auch die vergleichbaren Werte von Propan erwiesen sich als systematisch fehlerhaft.

Kahre [72] (Reinheit 99.9 %) nennt zwei Meßergebnisse für die Siededichte des n-Butans, die um 0.08 und 0.19 % über die Gleichung liegen.

Die von Kay [90] gemessenen Siededichten sind systematisch um etwa 0.3 % höher als die hier ausgewählten Meßergebnisse. Der Versuchsstoff enthielt nach Angaben des Autors erhebliche Verunreinigungen, die nicht näher beziffert werden. Coffin und Maass [106] geben Siededichten an, die etwas zu hoch erscheinen, wogegen die von van der Vet [65] etwas zu niedrig sind. Innerhalb des zulässigen Streubereiches von 0.1 % stimmen die Messungen von TC-NGAA [66] mit der Gleichung überein. Sie wurden hier nicht berücksichtigt, da der Versuchsstoff nur 99.5 % n-Butan enthielt und für die entsprechenden Messungen mit Propan systematische Differenzen offenbar

wurden. Olds et al. [99] geben für ihre ausgeglichenen Werte eine Unsicherheit von 0.2 % an. Der Versuchsstoff enthielt Verunreinigungen von 0.3 %.

Die Siededichte von n-Butan ist für Temperaturen von 135 bis 368 K durch eine Vielzahl sehr genauer Messungen, die auch im ausgewählten Datensatz enthalten sind, gut bekannt. Bei höheren Temperaturen bis hinauf zum kritischen Punkt fehlen zuverlässige Informationen.

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K
Dana et al. [54]	1926	273 - 329
Coffin und Maass [106]	1928	238 - 306
Sage et al. [97]	1937	294 - 394
Van der Vet [65]	1937	283 - 323
Kay [90]	1937	325 - 422
TC-NGAA [66]	1942	227 - 322
Olds et al. [99]	1944	311 - 378
Connolly [109]	* 1956	293 - 298
Sliwinski [71]	* 1969	283 - 368
Kahre [72]	1973	289 - 328
McClune [74]	* 1976	143 - 173
Haynes und Hiza [75]	* 1977	135 - 300
Orrit und Laupretre [76]	* 1978	135 - 275
diese Arbeit	* 1983	242 - 347

Tabelle 5.10:

Die bekanntesten experimentellen Untersuchungen der Siededichte von n-Butan. (Die mit * gekennzeichneten Meßreihen wurden zum Anpassen der Siededichtengleichung verwendet)

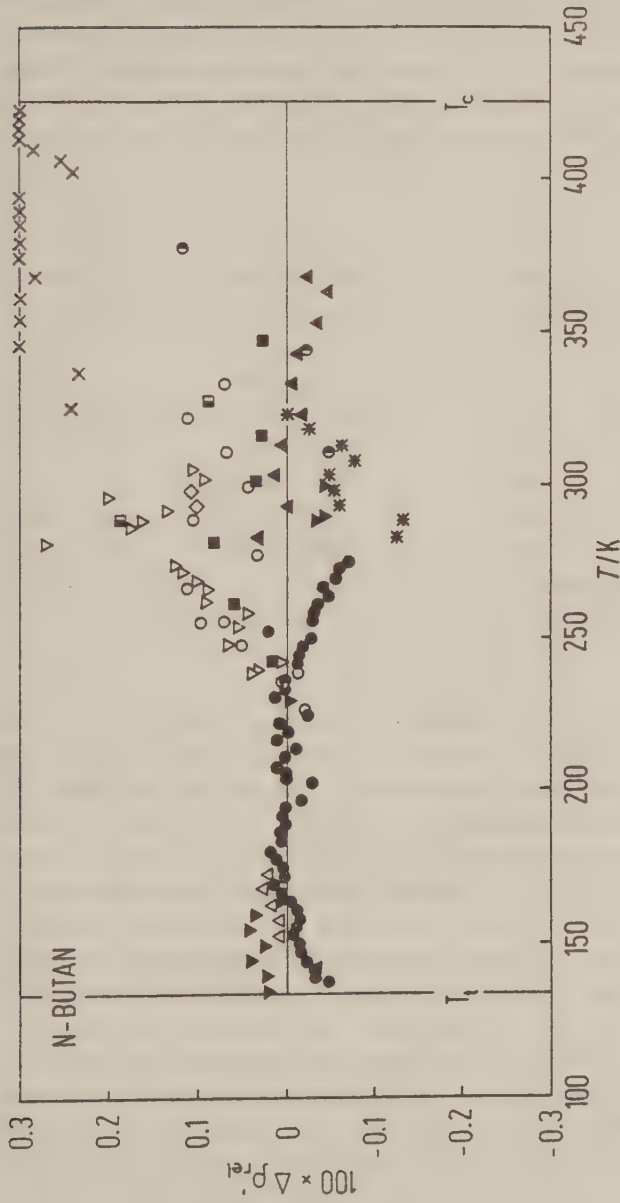


Bild 5.8 : Vergleich der Siededichtenmeßergebnisse für n-Butan mit der neuen Siededichtengleichung.
 (▽ , Coffin und Maass [106]; ● , Sage et al. [97]; ✱ , van der Ve [65]; ✕ , Kay [90];
 ○ , TC-NGAA [66]; ● , Olds et al. [99]; ◇ , Connolly [109]; ▲ , Sliwinski [71];
 ■ , Kahre [72]; Δ , McClune [74]; ▼ , Haynes und Hiza [75]; ● , Orrit und
 Laupretre [76]; ■ , diese Arbeit).

5.3.4. Die thermischen Zustandsgrößen des komprimierten flüssigen n-Butans

Die bisher bekannten Untersuchungen der thermischen Eigenschaften von n-Butan sind in Tabelle 5.11 bezeichnet. Zuallermeist liegen die Messungen lange zurück. Deren Meßbereiche veranschaulicht Bild 5.9 im p,T-Diagramm.

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K	Druckbereich p/MPa
Sage et al. [97]	1937	294 - 394	0.1 - 20.7
Beattie et al. [110]	1939	423 - 573	1.5 - 36.3
Kay [90]	1940	311 - 589	0.2 - 8.3
Olds et al. [99]	1944	311 - 511	0.1 - 68.9
Haynes [111]	1981	140 - 300	1.7 - 36.1
Diese Arbeit	1983	243 - 573	1.0 - 60.0

Tabelle 5.11 : Die bekannten p,ρ,T-Meßreihen für n-Butan.

Auch hier soll sich die Diskussion nur auf den fluiden Zustandsbereich hoher Dichte ($\rho > 1.7 \rho_c$) beschränken, denn nur dieser Bereich soll durch die Zustandsgleichung wiedergegeben werden. Für die Anpassung wurden ausschließlich die eigenen Meßergebnisse verwendet. Diese Messungen wurden mit hochreinem n-Butan im Bereich der Dichten von 0.39 bis 0.63 gcm⁻³ durchgeführt, wobei Drücke bis 60 MPa gemessen wurden. Die eigenen Meßergebnisse erscheinen besonders zuverlässig. Das zeigte sich schon zuvor an den extrapolierten Siededichten, die sehr genau mit zuverlässigen Literaturwerten übereinstimmen. Die Diskussion der Meßergebnisse für Propan hat gezeigt, daß systematische Unsicherheiten der Meßanlage nicht festzustellen waren, so daß auch die Meßergebnisse mit n-Butan hohe Zuverlässigkeit bieten. In Bild 5.10 ist die relative Dichteabweichung jedes Meßwertes von der Zustandsgleichung isochorenweise* graphisch dargestellt.

* Auf den genannten Isochoren sind alle Meßwerte vertreten, deren Dichte um weniger als 0.005 gcm⁻³ vom Nominalwert abweicht.

Die Meßwerte liegen innerhalb eines Streubereiches von 0.05 % um die Zustandsgleichung, einschließlich der Meßwerte, deren Meßunsicherheit auf 0.07 % geschätzt worden ist.

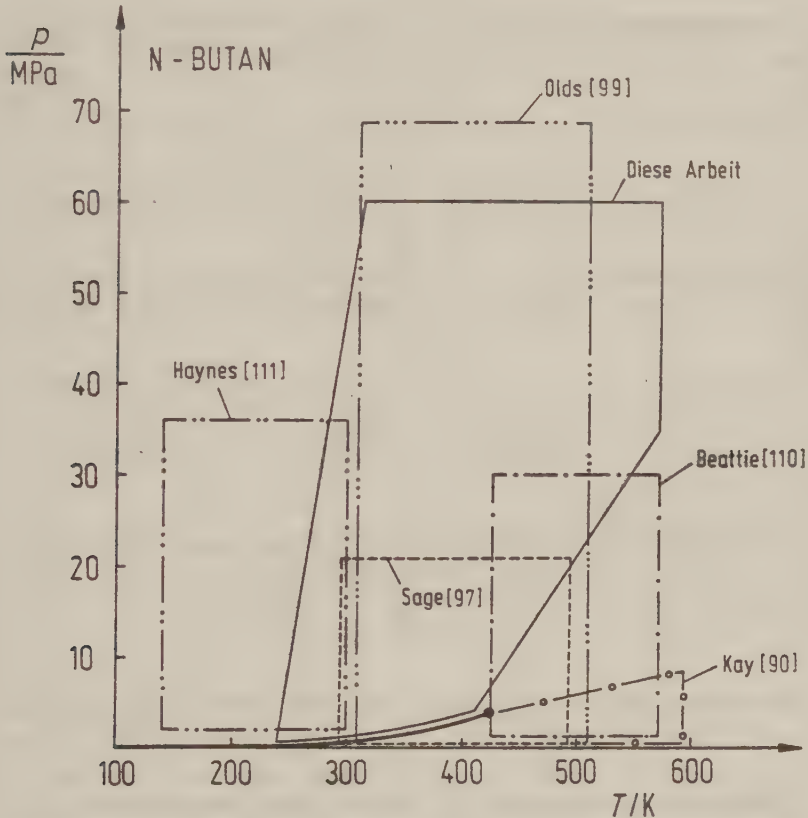
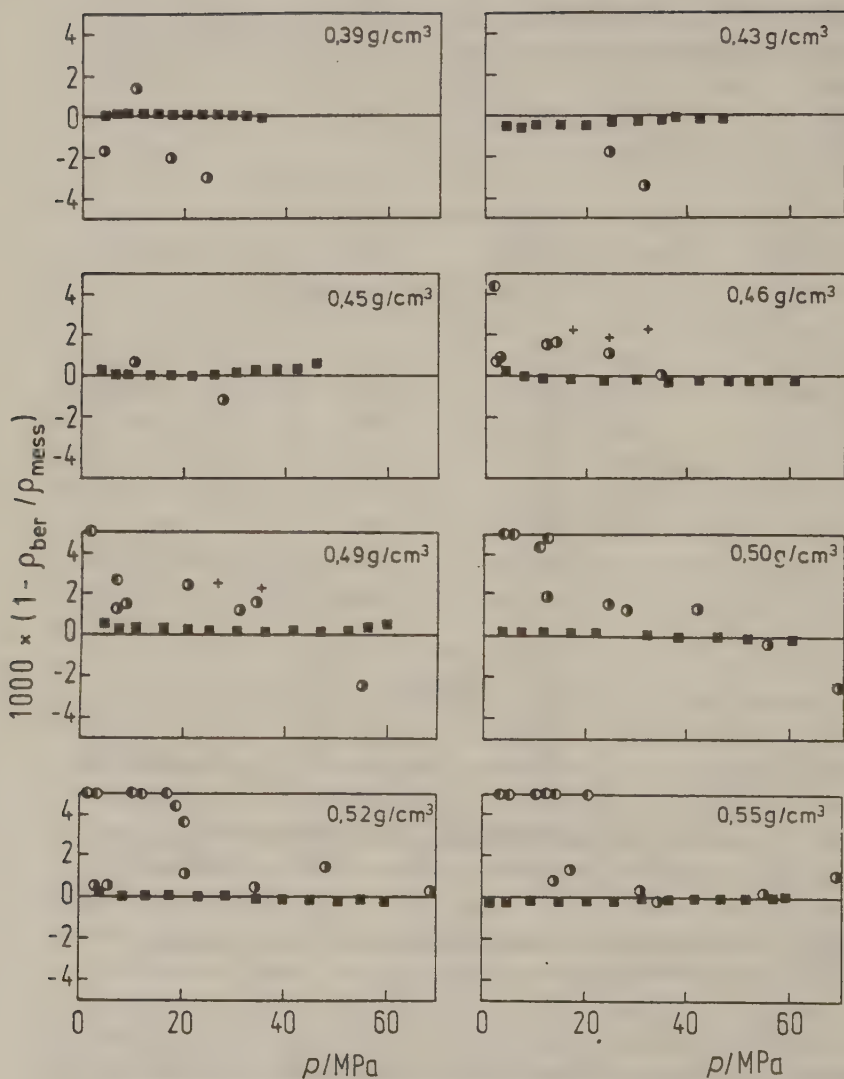


Bild 5.9 : Die Meßbereiche verschiedener Autoren im p,T -Diagramm für n-Butan.

Auch für flüssiges n-Butan sind kürzlich isotherme p,ρ,T -Meßwerte von Haynes [111] erschienen. Deren Meßunsicherheit ist nicht bekannt. In Bild 5.11 ist die relative Dichteabweichung der Meßwerte von der Zustandsgleichung als Funktion des Druckes für unterschiedliche Isothermen*

* Auf den genannten Isothermen sind alle Meßwerte vertreten, deren Temperatur um weniger als 2 K vom Nominalwert abweicht.



(Bild 5.10)

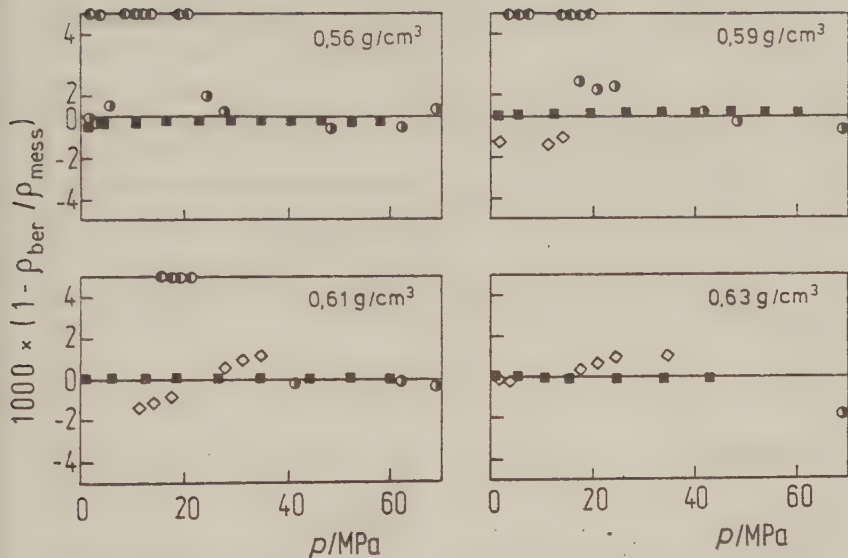


Bild 5.10 : Vergleich der p, ρ, T -Meßergebnisse für n-Butan mit der Zustandsgleichung entlang ausgewählter Isochoren (●, Sage et al. [97]; +, Beattie et al. [110]; ●, Olds et al. [99]; ◇, Haynes [111]; ■, diese Arbeit).

darstellt. Im Falle der Messungen von Haynes [111] offenbart sich gegenüber der Zustandsgleichung, der die eigenen Meßwerte zugrundeliegen, eine systematisch andere Druckabhängigkeit der Dichte. In gleicher Weise verhielten sich zuvor die Meßergebnisse mit flüssigem Propan. Bemerkenswert erscheint hier besonders der gegensätzliche Verlauf der Meßergebnisse von Haynes [111] und Olds et al. [99].

Beide Meßergebnisse weichen aber um nicht mehr als 0.2 % von der Zustandsgleichung ab. Olds et al. [99] geben die Meßergebnisse in Form von Tabellenwerten an, die für Temperatur und Druck geglättet sind. Die Unsicherheit der tabellierten Dichten ist nach Angabe der Autoren 0.2 %. Die Meßanlage entspricht der, mit der Reamer et al. [40] Messungen mit Propan durchgeführt haben und die von Sage und Lacey [85] detailliert beschrieben worden sind.

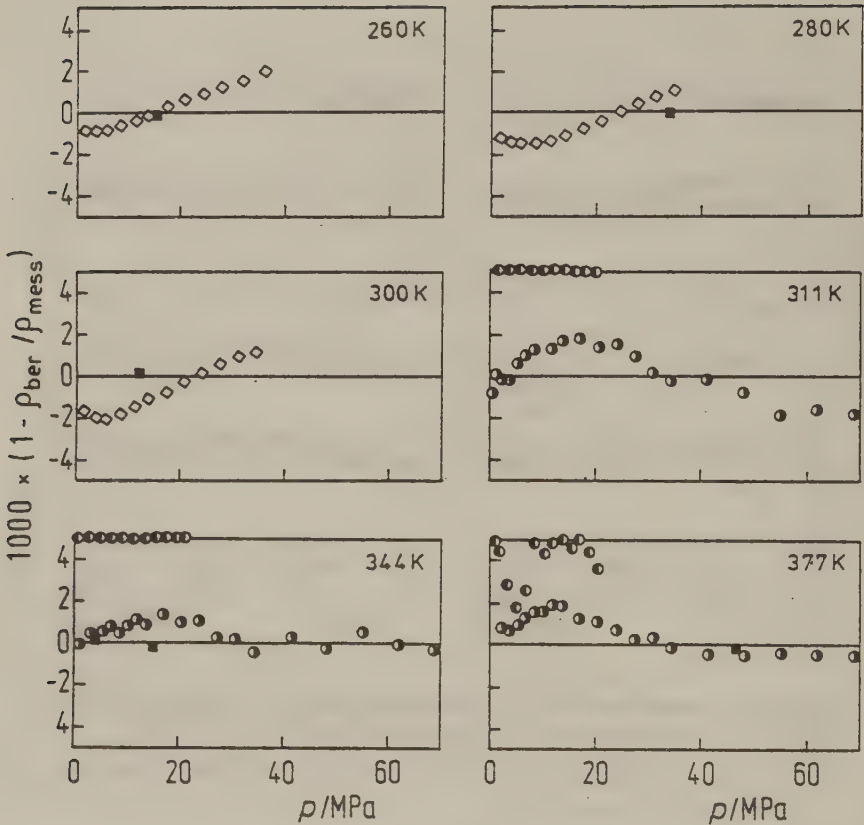


Bild 5.11 : Vergleich der p, ρ, T -Meßergebnisse für n-Butan mit der Zustandsgleichung entlang ausgewählter Isothermen (●, Sage et al. [97]; ●, Olds et al. [99]; ◇, Haynes [111]; ■, diese Arbeit).

Beattie et al. [110] haben isotherme p, ρ, T -Messungen durchgeführt. Meßergebnisse im Bereich hoher Dichte liegen erst bei Temperaturen oberhalb von T_c vor. Diese weichen um höchstens 0.2 % von unseren Ergebnissen ab (vergl. Isochoren 0.46 und 0.49 gcm^{-3} in Bild 5.11).

Die von Kay [90] berichteten Meßergebnisse beziehen sich nur auf das Zustandsgebiet niedriger Dichten ($\rho < \rho_c$). Daher lassen sich diese Resultate nicht mit unseren vergleichen.

Der Vergleich der p, ρ, T -Messungen zeigt, daß die eigenen Meßergebnisse die "wahren" thermischen Zustandsgrößen des flüssigen n -Butans mit hoher Sicherheit wiedergeben. Es wird später gezeigt, daß sich mit der Zustandsgleichung, die nur an die eigenen Meßwerte angepaßt wurde, auch kalorische Zustandsgrößen sehr genau berechnen lassen (vergl. Kap. 6). Berücksichtigt man zur Anpassung der Zustandsgleichung zusätzlich die Meßergebnisse von Olds et al. [92] oder Haynes [111], so stimmen die berechneten kalorischen Zustandsgrößen nur sehr viel ungenauer mit entsprechenden Messungen überein. Das unterstreicht die Zuverlässigkeit der eigenen Meßwerte, wie der neuen Zustandsgleichung.

5.4. Normal Pentan

5.4.1. Der kritische Punkt von n-Pentan

Die wichtigsten Untersuchungsergebnisse, die über den kritischen Punkt von n-Pentan vorliegen, sind in Tabelle 5.12 wiedergegeben. Hier fallen einige Widersprüchlichkeiten auf. Es kann keinem Ergebnis vorab der Vorrang gegeben werden.

Autor	Jahr	T_c/K	p_c/MPa	ρ_c/gcm^{-3}
Young [112]	1910	470.4	3.347	0.2323
Sage und Lacey [113]	1942	470.41	3.346	0.229
Beattie et al. [114]	1951	469.81 ± 0.05	3.375 ± 0.005	0.244 ± 0.002
Partington et al. [115]	1959	469.59 ± 0.01	-	-
Ambrose et al. [116]	1960	469.53 ± 0.04	-	-
Kay [117]	1968	469.79	3.374	-
Kudchadker et al. [50]	1968	469.69 ^a ± 0.15	3.369 ^a	0.237 ^a ± 0.003
Diese Arbeit	1983	469.69 ^b	3.3638 ^c	0.232 ^a

Tabelle 5.12 : Auswahl der wichtigsten Untersuchungen des kritischen Punktes von n-Pentan (^a,rechnerisch ermittelt; ^b, übernommen von Kudchadker et al. [50]; ^c, entsprechend der Dampfdruckgleichung).

Beattie und Mitarbeiter [114] verwendeten eine Probe n-Pentan, deren Reinheit mit (99.85 ± 0.07) Mol-% genannt ist. Im kritischen Gebiet wurden eine Anzahl sehr präziser p, ρ, T -Messungen durchgeführt. Für den ausgewählten kritischen Punkt konnte im p, v -Diagramm gerade noch eine horizontale Tangente festgestellt werden.

Partington et al. [115] haben kritische Erscheinungen binärer Mischungen untersucht. Dabei wurde auch die kritische Temperatur von Reinstoffen durch Beobachtung des Meniskus beim langsamen Aufheizen und Abkühlen (0.2 K je Stunde) bestimmt. Die Thermometer wurden von National Physical Laboratory auf 0.1 K kalibriert. Innerhalb dieser Streubreite ergab sich die Reproduzierbarkeit.

Ambrose et al. [116] haben die kritische Temperatur vieler organischer Substanzen durch Beobachtung des Meniskus beim langsamen Aufheizen und Abkühlen der Probe bestimmt. Das untersuchte n-Pentan besaß eine Reinheit von 99.95 Mol-%. Die beobachteten Werte für die kritische Temperatur unterschieden sich bei zwei Messungen um 0.04 K. Dabei waren die Temperaturgradienten in der Meßzelle kleiner als 0.02 K.

Kay's [117] Untersuchungsergebnisse sind durch eine persönliche Mitteilung an Kudchadker et al. [50] bekannt. Der Versuchsstoff wurde von Phillips bezogen und besaß die Qualität Research Grade. Die Werte für die kritische Temperatur und den kritischen Druck unterscheiden sich nur wenig von den Ergebnissen, die Beattie et al. [114] berichten.

Innerhalb weniger 0.1 K stimmen die Werte für die kritische Temperatur des n-Pentans in den genannten Untersuchungen überein. Aufgrund der von den Autoren abgeschätzten Meßunsicherheit hätte diese Übereinstimmung günstiger ausfallen sollen. Eine große Sorgfalt bei der Versuchsdurchführung kann in jedem Fall vorausgesetzt werden. In der Auswahl der kritischen Temperatur folgen wir Kudchadker et al. [50], die den Mittelwert $T_c = 469.69$ K dieser vier Ergebnisse annahmen*. Den zugehörigen kritischen Druck haben sie entsprechend den Dampfdruckmessungen von Beattie et al. [114] bestimmt. Hier wurde für den kritischen Druck der Wert $p_c = 3.3638$ MPa gemäß unseren Dampfdruckmessungen ausgewählt.

* Der gerundete Mittelwert folgt gemäß Kudchadker et al. [50] zu $t_c = 196.5$ °C. Hier erfolgte der Bezug dieses Wertes auf absolute Temperaturen entsprechend der IPTS-68.

Stark auseinandergehende Angaben machen Young [112], Sage und Lacey [113] und Beattie et al. [114] über die kritische Dichte des n-Pentans. Die Reinheit der Probe, die Young [112] verwendete ist nicht bekannt, die Gewinnung ist aber detailliert beschrieben. Sage und Lacey [113] geben die Reinheit mit 99.7 Mol-% an. Kudchadker et al. [50] haben die experimentellen Siede- und Taudichten dieser Untersuchungen in großem Maßstab zeichnerisch dargestellt. Zusätzlich wurden die Meßergebnisse von Beattie et al. [114] aufgetragen, wobei diese ein stärkeres Gewicht erhielten. Sodann wurde die kritische Dichte mit der Regel von Cailletet und Mathias [47] graphisch ermittelt.

Es gibt Anlaß zu der Vermutung, daß die von Kudchadker et al. [50] ausgewählte kritische Dichte unzutreffend ist. Dazu werden die Normalalkane mit 2 bis 5 C-Atomen einem eingehenden Vergleich unterzogen. Aufgrund des Theorems der korrespondierenden Zustände wird erwartet, daß sich diese Stoffe ähnlich verhalten. Unterschiede der reduzierten Eigenschaften sollten sich als Funktion der Kettenlänge darstellen lassen.

Zunächst soll die reduzierte Siededichte $\delta' = \rho'/\rho_c$ der Normalalkane Äthan, Propan, n-Butan und n-Pentan betrachtet werden. Guggenheim [169] macht für die reduzierte Siededichte δ' als Funktion der reduzierten Temperatur Θ einen einfachen Ansatz (vergl. Kap. 7), der die reduzierte Siededichte von Argon als kugelförmiger Referenzsubstanz gut beschreiben soll. Je nach Unterschiedlichkeit der Wechselwirkungsmechanismen anderer Stoffe von denen des Argons treten mehr oder minder starke Differenzen $\delta' - \delta'_{\text{Guggenheim}}$ als Funktion der reduzierten Temperatur auf. In Bild 5.12 sind diese graphisch dargestellt. Die Abweichungen nehmen von Äthan bis n-Butan systematisch zu (was erwartet werden durfte). Der Verlauf für n-Pentan erscheint jedoch unvernünftig, wenn man $\rho_c = 0.237 \text{ gcm}^{-3}$ verwendet. Mit $\rho_c = 0.232 \text{ gcm}^{-3}$ findet man einen sinnvollen Verlauf.

Auch der azentrische Faktor dieser Stoffe zeigt von Äthan bis n-Pentan eine sinnvolle Zunahme und unterstreicht die Richtigkeit dieser Annahme (vergl. Tabelle 5.13).

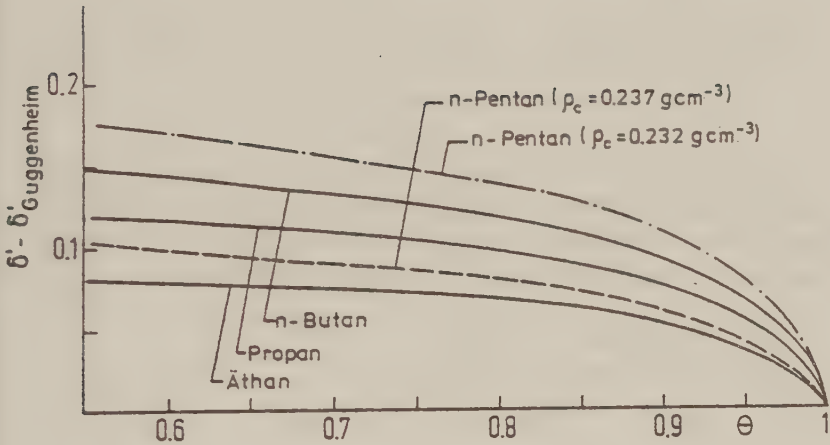


Bild 5.12 : Abweichungen der reduzierten Siededichten δ' der n-Alkane von der Guggenheim-Formel als Funktion der reduzierten Temperatur Θ .

Riedel [118,119] hat eine Erweiterung des Korrespondenzprinzips vorgeschlagen. Als zusätzlichen Korrespondenzparameter hat er die Steigung der Dampfdruckkurve am kritischen Punkt gewählt.

Stoff	ω
Äthan	0.105
Propan	0.152
n-Butan	0.199
n-Pentan	0.251

Tabelle 5.13 : Der azentrische Faktor der niedrigen Normalalkane.

$$\alpha_{Kr} = \left(\frac{d \pi_{\sigma}}{d \Theta} \right)_{\Theta=1}$$

$$= \frac{T_c}{p_c} \left(\frac{d p_{\sigma}}{d T} \right)_{T=T_c} \quad (5.14)$$

Nach Riedel's [119] Berechnungsvorschriften läßt sich der Korrespondenzparameter α_{Kr} gemäß Gleichung (5.15) bei Kenntnis des kritischen Punktes und des normalen Siedepunktes berechnen. Die dazu benötigten Funktionen $\Phi(\Theta)$ und $\Psi(\Theta)$ gibt Riedel [119] tabellarisch an.

$$\alpha_{Kr} = 7 + \frac{\lg(p_c/\text{atm}) - \Phi(T_b/T_c)}{\Psi(T_b/T_c)} \quad (5.15)$$

Für Kohlenwasserstoffe läßt sich recht zuverlässig der kritische Realgasfaktor Z_c mit der empirischen Beziehung

$$\frac{1}{Z_c} = 3.72 + 0.26 (\alpha_{Kr} - 7) \quad (5.16)$$

ermitteln. Dann kann auch die kritische Dichte ρ_c vorhergesagt werden,

$$\rho_c = \frac{p_c}{R T_c Z_c} \quad (5.17)$$

da T_c und p_c bereits bekannt sind. In Tabelle 5.14 sind die nach diesem Verfahren berechneten Werte für die kritische Dichte von Äthan, Propan, n-Butan und n-Pentan wiedergegeben und den ausgewählten experimentellen Untersuchungsergebnissen gegenübergestellt. Die Zustandsgrößen des Äthans wurden von Goodwin et al. [120] übernommen. Für Äthan, Propan und n-Butan liefert diese Methode sehr genaue Werte, so daß die für n-Pentan berechnete kritische Dichte auch als sehr zuverlässig angesehen werden kann. Unter diesen Gesichtspunkten wird hier für die kritische Dichte des n-Pentans $\rho_c = 0.232 \text{ gcm}^{-3}$ ausgewählt.

	Äthan	Propan	n-Butan	n-Pentan
T_c / K	305.33	369.85	425.14	469.69
p_c / MPa	4.8714	4.246	3.78385	3.3638
T_b / K	184.574	231.04	272.63	309.21
α_{Kr}	6.278	6.543	6.773	7.032
Z_c	0.283	0.278	0.273	0.268
$\rho_{c,ber} / \text{gcm}^{-3}$	0.204	0.219	0.228	0.232
ρ_c / gcm^{-3}	0.2045	0.2185	0.22785	-
$100 \Delta\rho_c/\rho_c$	0.2	0.2	0.07	-

Tabelle 5.14 : Berechnung der kritischen Dichte der niedrigen Normalalkane gemäß dem von Riedel [118,119] erweiterten Korrespondenzprinzip.

5.4.2. Der Dampfdruck von flüssigem n-Pentan

Tabelle 5.15 enthält die bekannten experimentellen Untersuchungen des Dampfdruckes von flüssigem n-Pentan.

Zunächst sollen die Meßergebnisse für Temperaturen oberhalb des normalen Siedepunktes* miteinander verglichen werden. In diesem Bereich sind nur die eigenen Werte zur Anpassung der Dampfdruckgleichung berücksichtigt worden. Sie werden innerhalb ihrer Meßunsicherheit wiedergegeben (siehe Bild 5.13).

* Die Dampfdruckgleichung liefert für die normale Siedetemperatur $T_b = 309.21 \text{ K}$.

Sage und Lacey [113] geben eine Reinheit von 99.7 % n-Pentan an. Ihre Meßergebnisse streuen um 0.25 % um die Gleichung und stimmen mit dieser innerhalb der von den Autoren abgeschätzten Meßunsicherheit überein.

Autor	Jahr	Temperaturbereich T / K
Young [112]	1897	243 - 469
Young [121]	1928	224 - 456
Sage et al. [122]	1935	300 - 380
Messerly und Kennedy [123]	1940	208 - 298
Sage und Lacey [113]	1942	318 - 469
Willingham et al. [124]	* 1945	286 - 310
Beattie et al. [114]	1951	373 - 469
Nicolini [125]	1951	273 - 303
Tickner und Lossing [61]	1951	147 - 223
Li und Canjar [126]	1953	423 - 448
Carruth und Korbayashi [62]	* 1973	144 - 242
Diese Arbeit	* 1983	350 - 460

Tabelle 5.15 : Die bekannten Dampfdruckmeßreihen für n-Pentan (Die mit * bezeichneten Meßreihen wurden zur Anpassung der Dampfdruckgleichung verwendet).

Die Meßergebnisse von Beattie et al. [114] mit n-Pentan, das eine Reinheit von (99.85 ± 0.07) Mol-% besaß, liegen um etwa 0.1 % über der Dampfdruckgleichung. Für diese Abweichungen sind möglicherweise erhebliche Verunreinigungen durch i-Pentan verantwortlich. Die Autoren berichten eine Veränderung des Dampfdruckes bei $T = 373$ K in Abhängigkeit vom Dampf-Flüssigkeits-Verhältnis um bis zu 0.15 %. Die abgeschätzte Meßunsicherheit infolge von Temperatur- und Druckmeßfehlern ist erheblich geringer.

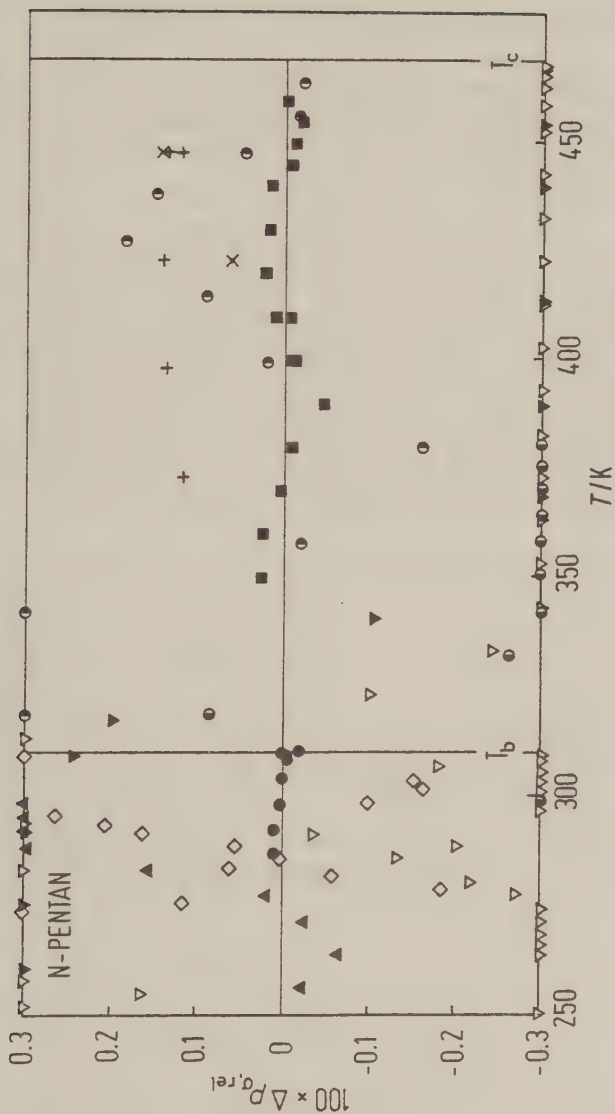


Bild 5.13 : Vergleich der Dampfdruckmeßergebnisse für n-Pentan mit der neuen Dampfdruckgleichung
 (▼ , Young [112]; ▽ , Young [121]; ○ , Sage et al. [122]; ▲ , Messerly und Kennedy [123]; ● , Sage und Lacey [113]; ● , Willingham et al. [124]; + , Beattie et al. [114]; ◆ , Nicolini [125]; × , Li und Canjar [126]; ■ , diese Arbeit).

Li und Canjar [126] geben zwei Meßergebnisse bei 423 und 448 K an, die um 0.06 und 0.14 % von der Dampfdruckgleichung abweichen. Die Reinheit des verwendeten n-Pentans wurde mit 99.88 Mol-% beziffert.

Gegenüber diesen Meßreihen, die die Dampfdruckkurve des n-Pentans in befriedigendem Maße wiedergeben, zeigen die Resultate von Young [112,121] und Sage et al. [122] systematisch um bis zu 1.5 % niedrigere Dampfdrücke (vergl. Anhang A 3).

Bei Temperaturen um den normalen Siedepunkt und wenig niedriger liegen Meßergebnisse von Messerly und Kennedy [123], Willingham et al. [124] und Nicolini [125] vor. Nur die Messungen von Willingham et al. [124] halten wir für zuverlässig. Sie schließen gut an unsere Meßergebnisse an und streuen nur sehr wenig. Auch die mit Benzol durchgeführten Dampfdruckmessungen haben wir schon früher als zuverlässig erachtet [162]. Wegen der zu großen Streubreite werden die Ergebnisse von Messerly und Kennedy [123] und Nicolini [125] abgelehnt.

Bei noch tieferen Temperaturen bis hinab zum Tripelpunkt haben Tickner und Lossing [61] und Carruth und Kobayashi [62] Dampfdruckmessungen mit n-Pentan durchgeführt. Wie für Propan und n-Butan haben wir die Ergebnisse von Carruth und Kobayashi [62] mit geringem Gewicht bei der Anpassung der Dampfdruckgleichung berücksichtigt. Sie verwendeten n-Pentan 99.9 %-iger Reinheit gegenüber Tickner und Lossing [61], die 99.8 % angeben. Es muß aber angemerkt werden, daß beide Meßreihen weder miteinander befriedigend übereinstimmen noch an die Meßwerte bei höheren Temperaturen gut anschließen. Die Dampfdruckkurve kann somit erst für Temperaturen $T > 280$ K als zuverlässig angesehen werden.

5.4.3. Die Dichte von siedendem flüssigem n-Pentan

Die bekannten experimentellen Untersuchungen der Siededichte von n-Pentan listet Tabelle 5.16 auf. Die Zuverlässigkeit der Messungen von McClune [74] und Orrit und Laupretre [76] ist schon zuvor am Beispiel der Versuchsstoffe Propan und n-Butan gezeigt worden. Auch die Meßergebnisse mit n-Pentan bilden eine sehr verlässliche Information. McClune [74] untersuchte n-Pentan mit 99.0 %-iger Reinheit und schätzt die relative Unsicherheit der Meßergebnisse auf 0.1 %. Eine vergleichbare Genauigkeit nennen Orrit und Laupretre [76], deren Siededichten um etwa 0.1 % niedriger ausfallen. An diese Resultate schließen sich unsere Werte gut an. Weiterhin findet man eine gute Übereinstimmung mit den Messungen von Dornte und Smyth [127] und Wibout et al. [128]. Dornte und Smyth [127] beziffern die Reinheit des Versuchsstoffes nicht, geben aber an, daß der Siedebereich 0.02 bis 0.03 K ausmacht. Wibout et al. [128] haben die Dichte von flüssigem n-Pentan bei $p = 0.1$ MPa gemessen. Die Werte haben wir auf den Sättigungszustand umgerechnet.

Autor	Jahr	Temperaturbereich T / K
Young [112]	1897	273 - 403
Dornte und Smyth [127]	1930	183 - 303
Sage et al. [122]	1935	300 - 380
Wibout et al. [128]	* 1939	288 - 293
Sage und Lacey [113]	1942	318 - 469
TC-NGAA [66]	1942	225 - 333
Li und Canjar [126]	1953	423 - 448
McClune [74]	* 1976	153 - 173
Orrit und Laupretre [76]	* 1978	149 - 249
Diese Arbeit	* 1983	237 - 440

Tabelle 5.16 : Die bekannten experimentellen Untersuchungen der Siededichte von n-Pentan (Die mit * gekennzeichneten Meßreihen wurden zum Anpassen der Siededichtengleichung verwendet).

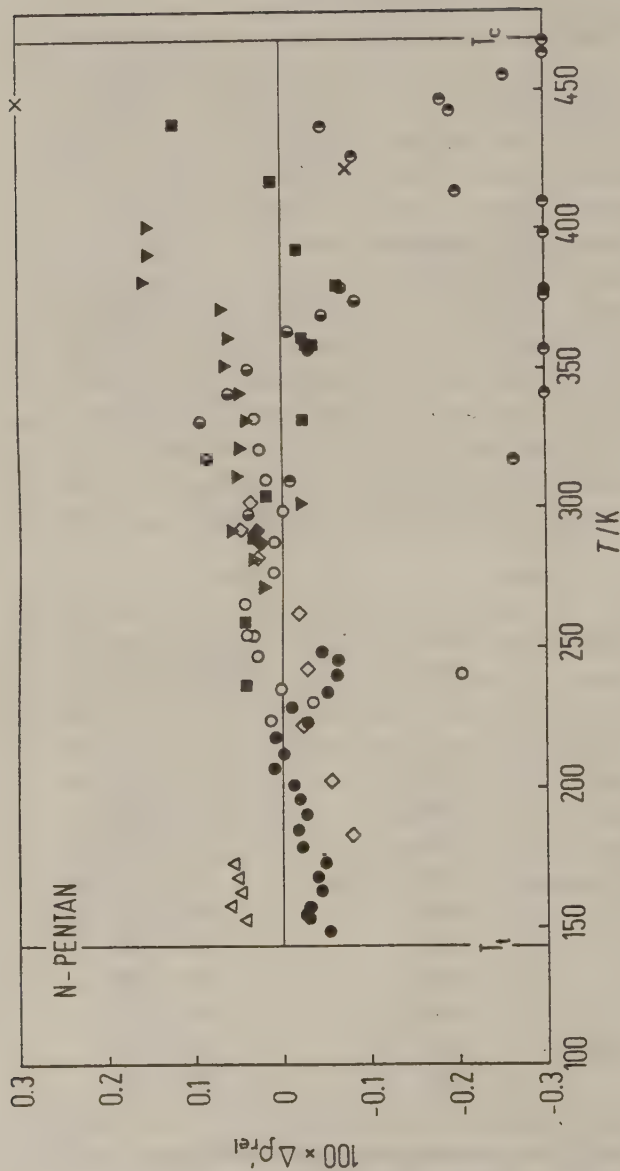


Bild 5.14 : Vergleich der Siededichtemeßergebnisse für n-Pentan mit der neuen Siededichtengleichung (∇ , Young [112]; $\diamond$, Dornte und Smyth [127]; $\bullet$, Sage et al. [122]; $\circ$, Wibout et al. [128]; $\circ$, Sage und Lacey [113]; $\times$, TC-NGAA [66]; $\times$, Li und Canjar [126]; Δ , McClune [74]; $\bullet$, Orrit und Lauprete [76]; $\blacksquare$, diese Arbeit).

Durch die Ergebnisse dieser fünf Untersuchungen ist zuverlässiges Datenmaterial für die Dichte des siedenden flüssigen n-Pentans bei Temperaturen vom Tripelpunkt bis 440 K ($\theta = 0.94$) vorhanden, das zur Anpassung der Siededichtengleichung berücksichtigt wurde. Die Meßwerte dieses ausgewählten Datensatzes werden innerhalb eines Streubereiches von 0.1 % durch die Gleichung wiedergegeben (vergl. Bild 5.14).

Eine hohe Genauigkeit zeichnet die sehr alten Messungen von Young [112] aus. Mit Ausnahme von drei Meßwerten, die um 0.16 % über der Gleichung liegen, werden diese Resultate auf besser als 0.1 % von der Gleichung wiedergegeben.

Auch die Messungen von Sage et al. [122] werden von der Gleichung sehr gut wiedergegeben. Wir halten die Messungen aber trotzdem für weniger zuverlässig. Der Versuchsstoff enthielt nur 99.3 % n-Pentan. Bei der Beurteilung der Meßergebnisse von Propan und n-Butan, die mit der gleichen Meßanlage bestimmt wurden, haben sich systematische Unsicherheiten gezeigt.

Sage und Lacey [113] berichten Meßergebnisse mit 99.7 % reinem n-Pentan, die etwas zu niedrig erscheinen. Die Meßunsicherheit wurde auf 0.25 % geschätzt.

Die Resultate für die Siededichte, die von TC-NGAA [66] veröffentlicht wurden, sind weder für Propan noch für n-Butan als zuverlässig angesehen worden. Auch die Werte für n-Pentan werden unter dem Gesichtspunkt mit Vorbehalten betrachtet, obgleich sie mit den ausgewählten Meßergebnissen sehr gut übereinstimmen. Der Versuchsstoff enthielt 99.5 % n-Pentan.

Li und Canjar [126] geben zwei Meßergebnisse an, die um -0.07 und +0.39 % von der Gleichung abweichen. Sie wurden zum Aufstellen der Gleichung nicht berücksichtigt.

5.4.4. Die thermischen Zustandsgrößen des komprimierten flüssigen n-Pentans

Eine Übersicht der bisher bekannten p,ρ,T-Meßergebnisse mit n-Pentan gibt Tabelle 5.17. Anschaulich sind die Meßbereiche der verschiedenen Untersuchungen in Bild 5.15 dargestellt.

Autor	Jahr	Temperaturbereich	Druckbereich
		T / K	p / MPa
Sage et al. [122]	1935	294 - 361	0.7.- 20.7
Sage und Lacey [113]	1942	311 - 511	0.1 - 68.9
Beattie et al. [129]	1952	473 - 573	3.0 - 35.0
Li und Canjar [126]	1953	373 - 573	1.0 - 22.0
Gehrig und Lentz [130]	1979	313 - 643	3.0 - 250.0
Diese Arbeit	1983	238 - 573	1.0 - 60.0

Tabelle 5.17 : Die bekannten p,ρ,T-Meßreihen für n-Pentan.

Die eigenen Meßergebnisse erfassen einen sehr großen Bereich des flüssigen n-Pentans. Aufgrund der guten Resultate mit Propan und n-Butan dürfen diese Messungen als sehr zuverlässig angesehen werden. Nur an diese Meßergebnisse ist die Zustandsgleichung angepaßt. Wie aus Bild 5.16 ersichtlich ist, befinden sich Meß- und Gleichungswerte in sehr guter Obereinstimmung. Die Meßwerte werden weit innerhalb ihrer Meßunsicherheit durch die Gleichung wiedergegeben.

Sage, Lacey und Schaafsma [122] geben geglättete Meßwerte an, die nach dem Isothermenverfahren bei Drücken bis 20.7 MPa gewonnen wurden. Die mit der gleichen Apparatur für Propan und n-Butan gewonnenen Meßwerte wichen jeweils stark von den Werten des ausgewählten Datensatzes ab. Für n-Pentan, das eine Reinheit von 99.3 % besaß, sind Dichteunterschiede bis höchstens 0.4 % zu unseren Werten festzustellen.

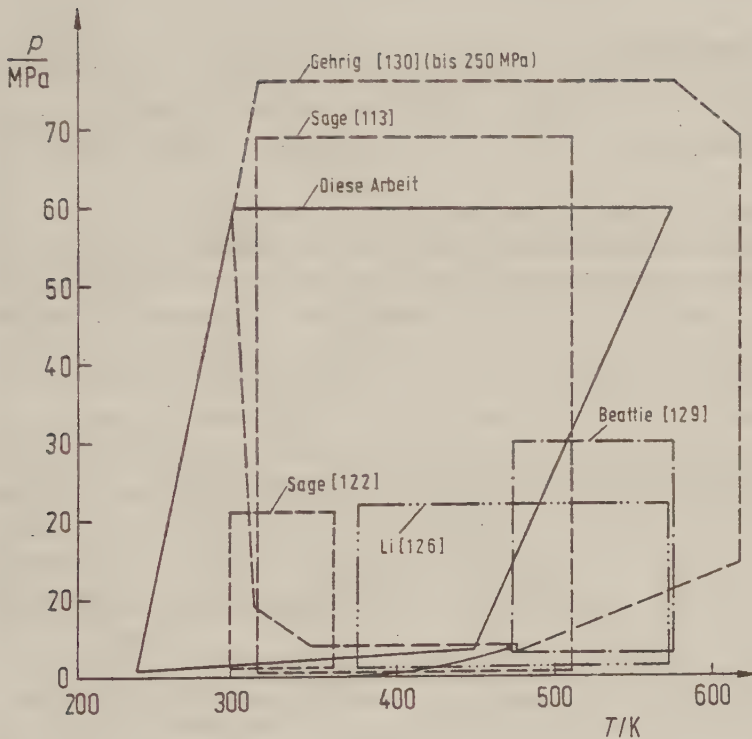


Bild 5.15 : Die Meßbereiche verschiedener Untersuchungen mit n-Pentan im p,T-Diagramm.

Ergänzende Messungen haben Sage und Lacey [113] wenige Jahre später mit der neueren Meßapparatur [85] durchgeführt. Auch hier werden die entlang verschiedener Isothermen gewonnenen Resultate in geglätteter Form angegeben. Zwischen beiden Meßreihen bestehen erhebliche Differenzen. Zeigen die Ergebnisse der älteren Untersuchung [122] zumeist um bis zu 0.4 % höhere Dichten, so sind die Dichten der neueren Untersuchung [113] mit 99.7 %-igem n-Pentan etwa um den gleichen Wert niedriger als unsere Ergebnisse.

Beattie et al. [129] berichten isotherme Meßergebnisse für Temperaturen $T > T_c$ und Drücken bis hinauf zu 35 MPa. Der Versuchsstoff enthielt (99.85 ± 0.07) Mol-% n-Pentan. Die gemessenen Dichten sind um 0.1 bis

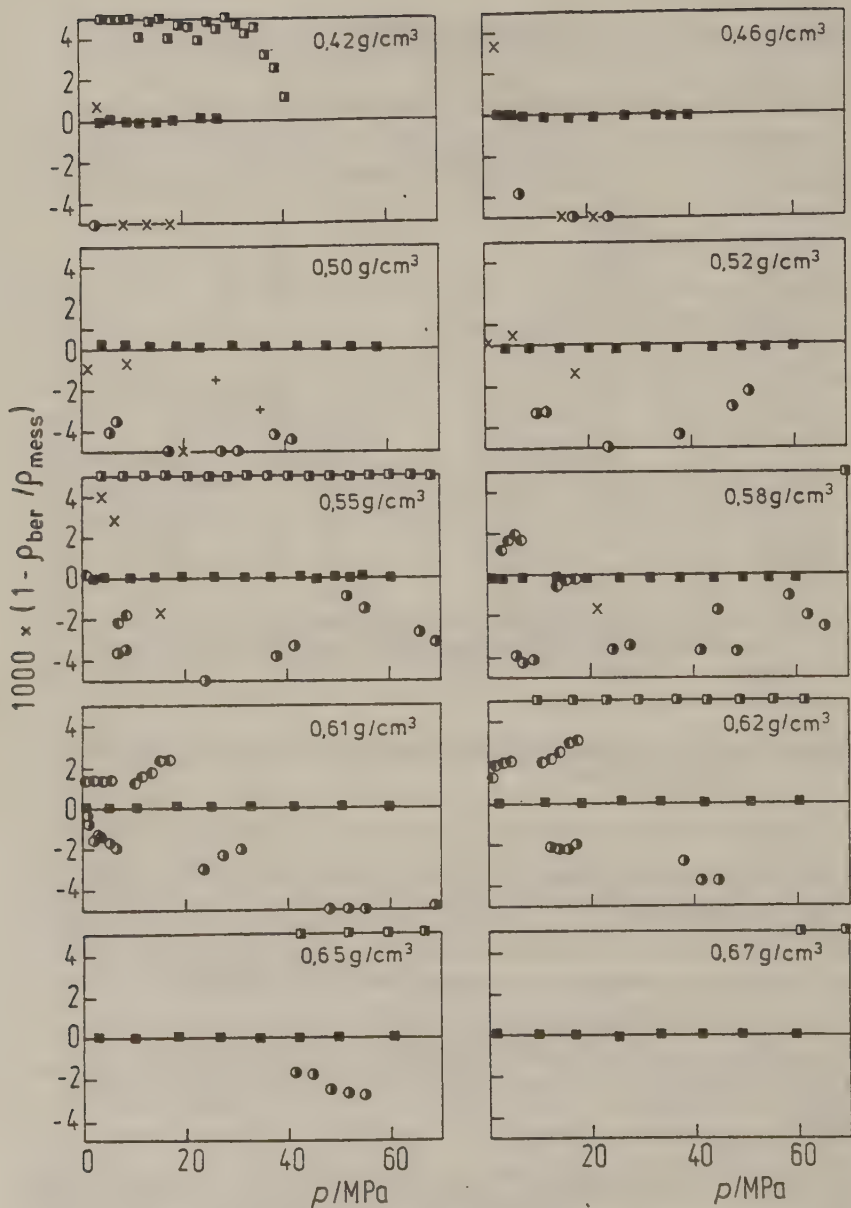


Bild 5.16 : Vergleich der p, ρ, T -Meßergebnisse für n-Pentan mit der neuen Zustandsgleichung entlang ausgewählter Isochoren (○, Sage et al. [122]; ●, Sage und Lacey [113]; +, Beattie et al. [129]; x, Li und Canjar [126]; □, Gehrig und Lentz [130]; ■, diese Arbeit).

0.3 % niedriger als unsere Resultate. Das liegt innerhalb der von den Autoren bei hohen Drücken und Temperaturen abgeschätzten Meßunsicherheit von $\Delta \rho/\rho = 0.3 \%$.

Li und Canjar [126] haben nach dem Isothermenverfahren Messungen mit n-Pentan, dessen Reinheit 99.88 Mol-% betrug, durchgeführt. Sie schätzten die relative Unsicherheit der gemessenen Dichten auf 0.1 % bei niedrigen Drücken und Temperaturen. Die Ergebnisse streuen um die mit der Zustandsgleichung berechneten Dichten zum Teil um mehr als 0.5 %.

Die Untersuchungsergebnisse von Gehrig und Lentz [130] mit n-Pentan von 99.0 %-iger Reinheit erfassen den Druckbereich bis 250 MPa. Hier wurde das Isochorenverfahren angewendet. Bei Drücken unter 15 MPa wird die relative Dichteunsicherheit der Meßergebnisse von den Autoren auf besser als 1 % geschätzt. Die gemessenen Dichten sind um 0.3 bis 1.7 % höher als die aus der Zustandsgleichung berechneten.

Als Ergebnis der Diskussion der verschiedenen p, ρ, T -Meßreihen mit n-Pentan im Hochdichtebereich hat sich herausgestellt, daß die bereits in der Literatur bekannten Meßergebnisse einander zum Teil stark widersprechen. Aufgrund der guten Meßergebnisse, die in dieser Untersuchungsreihe bereits mit Propan und n-Butan gewonnen wurden, können auch die Meßergebnisse mit hochreinem n-Pentan, die hier berichtet sind, als sehr zuverlässig erachtet werden. Die sorgfältige Versuchsdurchführung bestätigen auch die wiederholten Messungen der Isochore $\rho \sim 0.55 \text{ g cm}^{-3}$ (vergl. Kap. 4.6).

5.5. Acetonitril

5.5.1. Der kritische Punkt von Acetonitril

Über den kritischen Punkt von Acetonitril liegen nur die Ergebnisse von drei experimentellen Untersuchungen vor (siehe Tabelle 5.18).

Autor	Jahr	T_c/K	p_c/MPa	ρ_c/gcm^{-3}
Guye, Mallet [131]	1902	543.3	4.83	-
Ter-Gazarian [132]	1906	547.9	-	0.2371
Rodriguez, McLure [133]	1979	545.5 ± 0.3	4.83 ± 0.02	-
Diese Arbeit	1983	545.5 ^a	4.83 ^a	0.2371 ^b

Tabelle 5.18 : Die bekannten Untersuchungen des kritischen Punktes von Acetonitril (a, übernommen von Rodriguez, McLure [133]; b, übernommen von Ter-Gazarian [132]).

Guye und Mallet [131] haben den Versuchsstoff von Kahlbaum Company bezogen und ohne weitere Reinigung benutzt. Die Reinheit ist nicht bekannt. Es wurde eine leichte Polymerisation beobachtet.

Auch Ter-Gazarian [132] bezog den Versuchsstoff von Kahlbaum, hat diesen aber einer weiteren Reinigung unterzogen, so daß die Probe bei konstantem Druck (717.5 mm Hg) zwischen 79.97 und 80.00 °C siedete. Die kritische Dichte wurde aus Messungen der Siede- und Taudichte gemäß der Regel von Mathias und Cailletet [47] bestimmt.

Rodriguez und McLure [133] haben Acetonitril mit einer Reinheit von 99.95 Mol-% untersucht. Wiederholte Messungen zeigten keine Veränderung des Versuchsstoffes. Die kritische Temperatur wurde durch Beobachtung des Meniskus bei langsamer Erwärmung der Probe gefunden.

Hier wurde die kritische Temperatur entsprechend den Angaben von Rodriguez und McLure [133] ausgewählt. Diese stellt nahezu den Mittelwert der

Ergebnisse von Guye und Mallet [131] und Ter-Gazarian [132] dar. Guye und Mallet [131] und Rodriguez und McLure [133] finden für den kritischen Druck den gleichen Wert. Dieser wurde ebenso übernommen wie das einzige für die kritische Dichte vorliegende Meßergebnis von Ter-Gazarian [132].

5.5.2. Der Dampfdruck von flüssigem Acetonitril

Eine Anzahl von Untersuchungen befaßt sich mit dem Dampfdruck des flüssigen Acetonitrils (siehe Tabelle 5.19).

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K
Heim [134]	1933	293 - 377
Joukovsky [135]	1934	289 - 296
Ewert [136]	1937	293 - 303
Brown und Smith [137]	1954	303 - 355
Putnam et al. [138]	1965	280 - 300
Dojcansky und Heinrich [139]	1974	288 - 362
Di Elsi et al. [140]	* 1978	323
Wilson et al. [141]	* 1979	323
Mousa [142]	1981	439 - 530
Diese Arbeit	* 1983	353 - 475

Tabelle 5.19 : Die bekannten Untersuchungen des Dampfdruckes von flüssigem Acetonitril (die mit * gekennzeichneten Meßreihen wurden zur Anpassung der Dampfdruckgleichung verwendet).

Zur Anpassung der Dampfdruckgleichung sind neben den eigenen Meßresultaten, die auch für Acetonitril sehr zuverlässig erscheinen, die von Di Elsi et al. [140] und Wilson et al. [141] verwendet worden. Die Werte dieses Datensatzes werden durch die Dampfdruckgleichung mit Abweichungen von höchstens 0.06 % wiedergegeben. Im Vordergrund der Untersuchungen von Di Elsi et al. [140] und Wilson et al. [141] stand die experimentelle Bestimmung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes ternärer Mischungen. Die im Rahmen dieser Arbeit

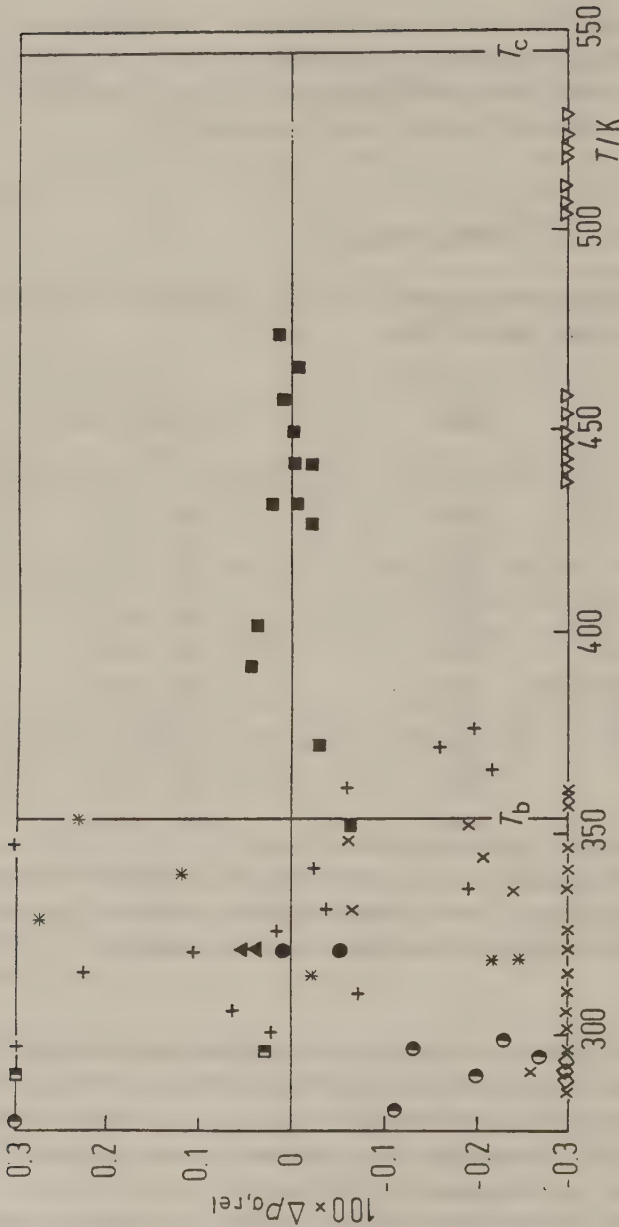


Bild 5.17 : Vergleich der Dampfdruckmeßergebnisse für Acetonitril mit der neuen Dampfdruckgleichung (+, Heilm [134]; ◇, Joukovsky [135]; ■, Ewert [136]; *, Brown und Smith [137]; ○, Putnam et al. [138]; X, Dojcansky und Heinrich [139]; ●, Di Elisi et al. [140]; ▲, Wilson et al. [141]; V, Mousa [142]; ■, diese Arbeit).

gewonnenen Ergebnisse für den Dampfdruck des reinen Acetonitrils erscheinen sehr zuverlässig.

Die Wiedergabe sämtlicher Dampfdruckmeßwerte durch die Dampfdruckgleichung zeigt anschaulich Bild 5.17. Viele Messungen sind im Temperaturbereich von 280 bis 380 K ausgeführt worden. Deren Beurteilung wird durch die Darstellung im Anhang A4 erläutert. Die Meßergebnisse von Heim [134], Ewert [136], Brown und Smith [137], Putnam et al. [138] und Dojcansky und Heinrich [139] stimmen mit der Dampfdruckgleichung innerhalb eines Streubereiches von 0.6 % überein. Um bis zu 3 % sind die von Joukovsky [135] gemessenen Dampfdrücke systematisch zu niedrig. Die Resultate von Mousa [142] zeigen gleichfalls große systematische Fehler. Die gemessenen Dampfdrücke sind um bis zu 6 % niedriger als unsere und streuen untereinander sehr stark. Vergleichbare Dampfdruckmessungen mit Propan und n-Pentan haben ähnlich große systematische Unsicherheiten gezeigt.

Zur Anpassung der Dampfdruckgleichung wurden Meßwerte bei Temperaturen von 323 bis 475 K herangezogen. Es fehlen zuverlässige Dampfdruckmeßergebnisse für Acetonitril bei Temperaturen bis hinab zum Tripelpunkt $T_t = 229.34$ K (Putnam et al. [138]) sowie im oberen Temperaturbereich bis nahe zum kritischen Punkt. Mit dieser Meßanlage war es nicht möglich, die jetzt noch verbleibenden Informationslücken zu schließen*.

5.5.3. Die Dichte von siedendem flüssigem Acetonitril

Tabelle 5.20 nennt die bekannten Untersuchungen der Siededichte von Acetonitril. Neben den hier berichteten Siededichten, die aus der Extrapolation der gemessenen Isochoren folgen, sind Messungen der Siededichte im eigentlichen Sinne nur von Ter-Gazarian [132] bei Temperaturen von 485 K

* Bei Dampfdruckmessungen darf an keiner Stelle des Meßsystems eine Temperatur auftreten, die kleiner als die Temperatur in der Meßzelle ist. Dies läßt sich für Dampfdruckmessungen bei Temperaturen $T > 480$ K nicht mit Sicherheit ausschließen.

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K
Ter-Gazarian [132]	1906	485 - 545 273 - 296 ^a
Svejda [143]	1979	293 - 313 ^a
Easteal und Woolf [150]	1982	298 ^a
Götze [151]	1982	298 ^a
Diese Arbeit	1983	255 - 456

Tabelle 5.20 : Die bekannten Meßergebnisse der Siededichte von Acetonitril
(^a, diese Messungen wurden bei p = 0.1 MPa durchgeführt und
sind hier auf den Siedezustand umgerechnet worden).

bis hinauf zum kritischen Punkt durchgeführt worden. Bei den weiteren in
Tabelle 5.20 genannten Untersuchungen handelt es sich um Dichtemessungen
mit flüssigem Acetonitril bei $p_0 = 0.1$ MPa. Die Meßergebnisse wurden ent-
sprechend

$$\rho'(T) = \rho(T, p_0) + (p_\sigma - p_0) \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (5.18)$$

auf den Siedezustand umgerechnet.

Die Gleichung für die Dichte des siedenden flüssigen Acetonitrils ist
nur an die eigenen Ergebnisse angepaßt worden und gibt diese mit einer
Unsicherheit von höchstens 0.005 % wieder. Die Meßergebnisse von Ter-Gaza-
rian [132] schließen sich bei hohen Temperaturen nicht gut an unsere Werte
an. Gegenüber der Gleichung liegen die Dichten etwa 2 % höher. In diesem
Zusammenhang ist eine andere Betrachtungsweise interessant. Nimmt man an,
daß die Gleichung richtige Werte für die Siededichte liefert und die ge-
messenen Siededichten korrekt seien, so folgt, daß die Temperatur bei 500 K
um 4 K und bei 540 K um 2.2 K zu hoch gemessen wurden. Wie in Kapitel 5.5.1.
gezeigt wurde, ist die von Ter-Gazarian [132] gemessene kritische Temperatur
um 2,4 K zu hoch. Somit liegt der Verdacht nahe, daß die Temperaturmessung

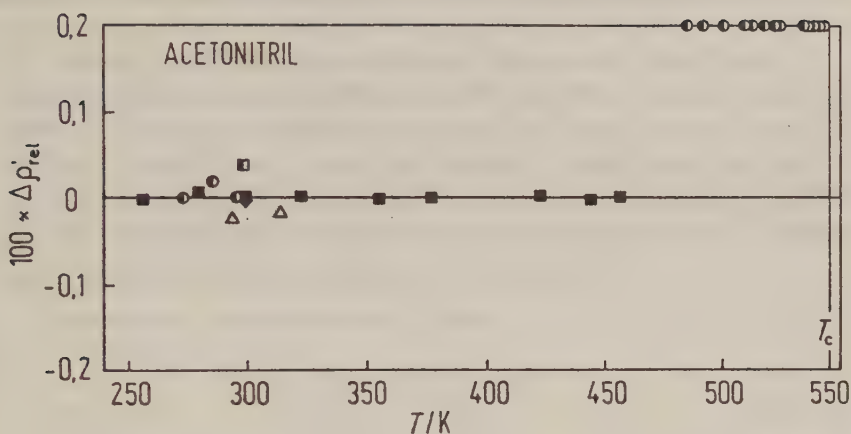


Bild 5.18 : Vergleich der Siededichtenmeßergebnisse für Acetonitril mit der neuen Siededichtengleichung (●, Ter-Gazarian [132]; △, Svejda [143]; □, Eastal und Woolf [150]; ◆, Götze [151]; ■, diese Arbeit).

möglicherweise stark fehlerbehaftet war. Eine nachträgliche Korrektur ist aber nicht angebracht, da keine näheren Angaben zur Temperaturmessung (z.B. Fixpunkte) gemacht wurden. Ter-Gazarian [132] gibt auch drei Meßergebnisse für die Dichte des flüssigen Acetonitrils bei $p = 0.1$ MPa und Temperaturen von 273 bis 296 K an, die bei Umrechnung auf den Siedezustand sehr gut mit unseren Werten übereinstimmen (siehe Bild 5.18).

Ebenfalls bei $p = 0.1$ MPa haben Eastal und Woolf [150], Svejda [143] und Götze [151] die Dichte von flüssigem Acetonitril bestimmt. Zur Dichtemessung wurde jeweils ein Biegeschwinger eingesetzt. Die Ergebnisse der beiden letztgenannten Untersuchungen sind nicht publiziert. Im Anhang A5 sind sie der leichteren Zugänglichkeit halber abgedruckt.

5.5.4. Die thermischen Zustandsgrößen des komprimierten flüssigen Acetonitrils

Die thermischen Zustandsgrößen des flüssigen Acetonitrils sind erst in den letzten Jahren in größerem Umfang experimentell bestimmt worden. Wie Tabelle 5.21 zeigt, liegen die ältesten der bekannten Messungen, die auch den Bereich höherer Drücke erfaßten, kaum länger als 10 Jahre zurück. Die Meßbereiche der verschiedenen Untersuchungen zeigt Bild 5.19 im p, T-Diagramm. Die Untersuchungen hatten unterschiedliche Zielsetzungen mit

Autor	Jahr	Temperaturbereich	Druckbereich
		T/K	p/MPa
Götze [144]	1972	298.15	0.1 - 250
Francesconi et al. [145]	1975	303 - 723	2.4 - 250
Schroeder et al. [146]	1977	303 - 393	3.0 - 450
Srinivasan und Kay [147]	1977	283 - 313	50. - 300
Landau und Wülfinger [148,149]	1980	233 - 313	0.1 - 300
Easteal, Woolf [150]	1982	298.15	0.1 - 250
Götze [151]	1982	298.15	0.1 - 10
Diese Arbeit	1983	257 - 573	0.6 - 60

Tabelle 5.21 : Die bekannten p, ρ , T-Meßreihen für flüssiges Acetonitril

unterschiedlichen Anforderungen an die Genauigkeit der Meßwerte. Eine eingehende Diskussion der Literaturwerte ist daher unumgänglich.

Zum Aufstellen der thermischen Zustandsgleichung sind nur die eigenen Werte verwendet worden, die - wie in den vorangehenden Kapiteln am Beispiel von Propan, n-Butan und n-Pentan gezeigt - auch hier als besonders zuverlässig angesehen werden dürfen. Die Zustandsgleichung gibt die Meßwerte weit innerhalb ihrer Meßunsicherheit wieder. Dies zeigt Bild 5.20 auf anschauliche Weise und gibt darüberhinaus einen guten Vergleich mit den Meßergebnissen anderer Untersuchungen.

Götze [144] hat im Rahmen einer Diplomarbeit, deren Ziel die experimentelle Bestimmung des Exzeßvolumens flüssiger Mischungen unter hohem Druck

war, auch die thermischen Zustandsgrößen des reinen Acetonitrils bei Drücken bis zu 250 MPa gemessen. Messungen wurden nur bei einer Temperatur ($T = 298.15 \text{ K}$) ausgeführt. Es wurde die Änderungen der Dichte bei Druckbeaufschlagung gegenüber dem Referenzwert bei $p = 0.1 \text{ MPa}$ bestimmt. Als Referenzwert wurde die später von Götze [151] gemessene Dichte übernommen. Die Meßanlage ist mit Wasser kalibriert worden. Aufgrund einer Fehlerabschätzung kann die relative Dichtemeßunsicherheit auf besser als 0.1 % geschätzt werden. Innerhalb dieser Grenze stimmen die Resultate bei 10 und 50 MPa mit der Zustandsgleichung überein.

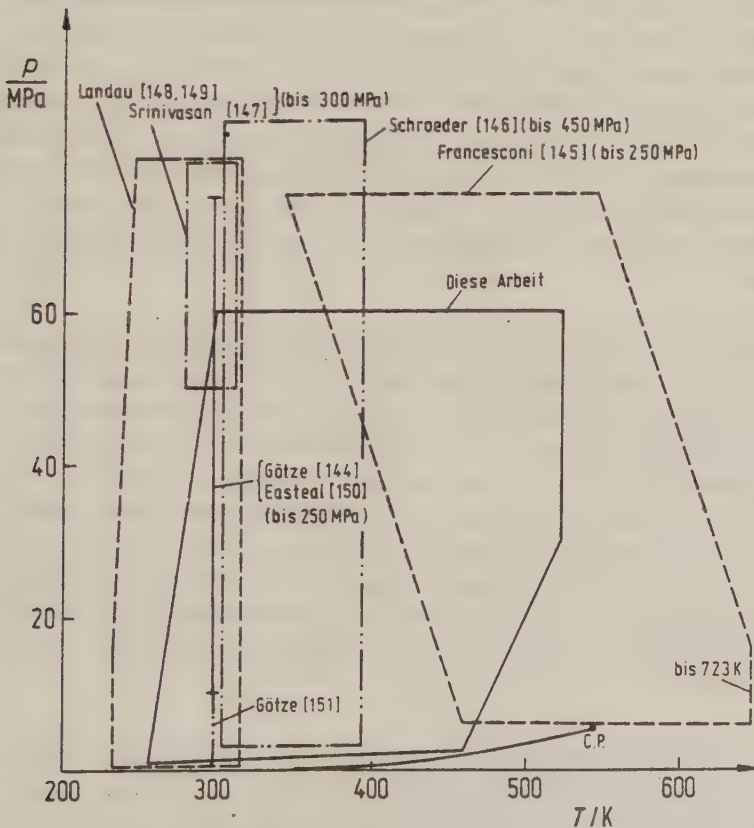


Bild 5.19 : Meßbereiche verschiedener Autoren im p , T -Diagramm für Acetonitril.

Francesconi, Franck und Lentz [145] haben erstmals einen großen Teil des fluiden Zustandsbereiches von Acetonitril bei reduzierten Dichten von 0.5 bis 3.7 vermessen. Dabei wurde die Methode mit konstantem Volumen angewendet. Der Versuchsstoff, der von Merck bezogen wurde, besaß laut Herstellerangabe eine Reinheit von 99.8 %. Bei Temperaturen oberhalb von 523 K berichten die Autoren über eine Reaktion, die durch leichte Gelbfärbung der Substanz erkennbar war. Die gaschromatographische Untersuchung ergab keine Veränderung des Versuchsstoffes. Die relative Dichtemeßunsicherheit wird auf höchstens 1 % geschätzt. Gegenüber der Zustandsgleichung streuen die Meßergebnisse um ± 0.6 %.

Um detaillierten Einblick in das thermodynamische Verhalten und die Struktur von Flüssigkeiten zu erlangen, haben Schröder et al. [146] Raman-Experimente durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde auch die Dichte des flüssigen Acetonitrils für vier verschiedene Temperaturen zwischen 303 und 393 K bei Drücken bis 450 MPa gemessen. Der Versuchsstoff wurde von Eastman bezogen und besaß spektroskopische Qualität. Mit unseren Resultaten lassen sich nur vier Meßwerte bei jeweils 3 MPa vergleichen, deren Dichten um 0.3 bis 1 % niedriger sind als die Werte der Zustandsgleichung.

Srinivasan und Kay [147] haben die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Acetonitril unter erhöhtem Druck gemessen. Die Auswertung der Meßergebnisse über die Kirkwood-Fröhlich-Gleichung erfordert die Kenntnis der zugehörigen Dichte. Dazu wurde für drei Temperaturen die Volumenverminderung bei Druckbeaufschlagung gegenüber dem jeweiligen Referenzzustand bei 0.101325 MPa gemessen. Die Dichte des Acetonitrils im Referenzzustand folgt aus Literaturwerten. Nur drei Meßwerte bei jeweils 50 MPa können mit den eigenen Resultaten verglichen werden. Gegenüber der Zustandsgleichung sind die Dichten um 0.07 bis 0.19 % niedriger. Die Meßergebnisse bei $T = 298.15$ K stimmen mit Götze's [144] Resultaten bis hinauf zu 250 MPa innerhalb von 0.03 % überein.

Eine neue Hochdruckapparatur, die sich für Messungen mit Flüssigkeiten und Feststoffen eignet, haben Landau und Würflinger [148,149] entwickelt und u.a. auf Acetonitril (Reinheit 99.7 % und besser) angewendet. Es werden geglättete Meßwerte angegeben. Aus einer detaillierten Fehlerana-

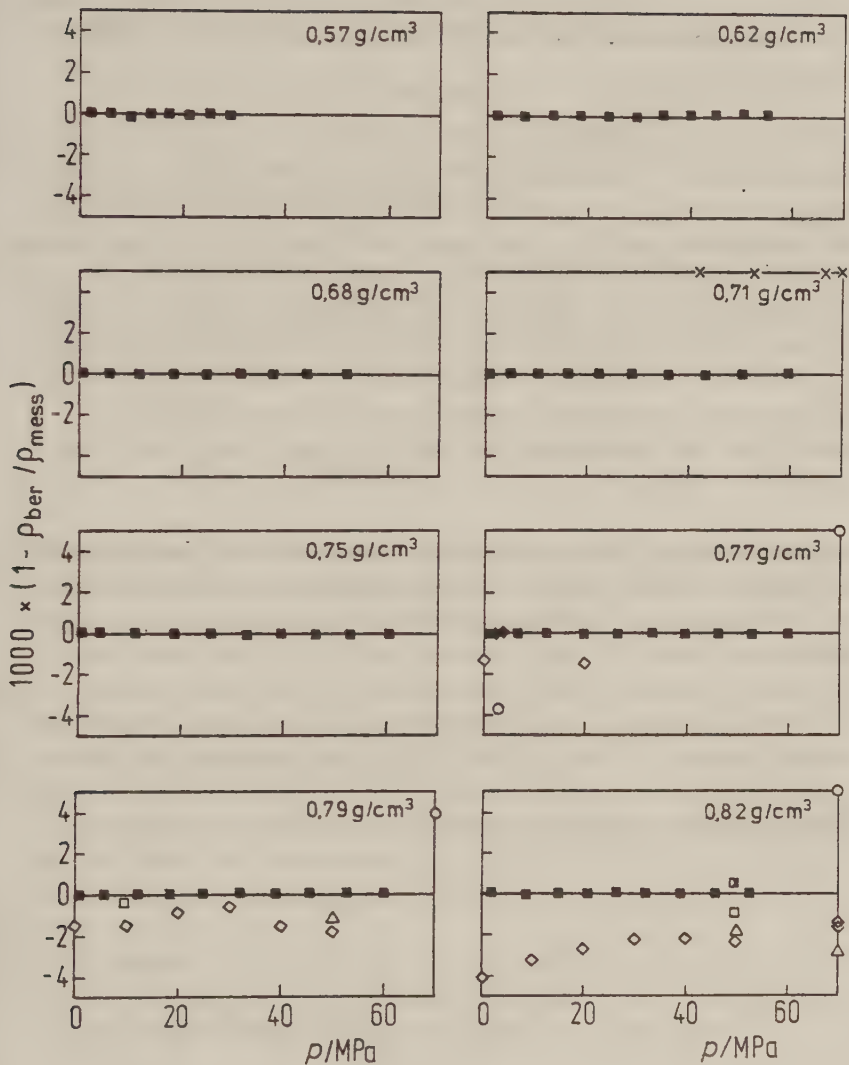


Bild 5.20 : Vergleich der p, ρ, T -Meßwerte für Acetonitril mit der Zustandsgleichung entlang ausgewählter Isochoren (□, Götze [144]; ×, Francesconi et al. [145]; ○, Schroeder et al. [146]; △, Srinivasan und Kay [147]; ◇, Landau und Würflinger [148,149]; ■, Eastel und Woolf [150]; ◆, Götze [151]; ■, diese Arbeit).

lyse folgt die relative Dichtemeßunsicherheit zu 0.4 % und besser. Innerhalb dieser Fehlergrenze werden die Meßergebnisse durch die Zustandsgleichung wiedergegeben.

Easteal und Woolf [150] haben bei $T = 298.15 \text{ K}$ die Dichte flüssiger Wasser-Acetonitril-Mischungen bei Drücken bis 250 MPa gemessen. Im Rahmen dieser Untersuchung ist auch die Dichte des reinen flüssigen Acetonitrils bestimmt worden. Bei $p = 0.1 \text{ MPa}$ wurde die Dichte mit einem Biegeschwinger, der mit Luft und Wasser kalibriert war, gemessen. Zur Bestimmung der Dichteänderung unter Druck gegenüber diesem Referenzwert wurde ein Faltenbalg eingesetzt. Mit unseren Ergebnissen lassen sich nur zwei Messungen bei 0.1 und 50 MPa vergleichen. Deren Dichte ist um etwa 0.03 % höher als die Ergebnisse der Zustandsgleichung. Gegenüber den Resultaten von Götze [144] und Srinivasan und Kay [147] sind Easteal und Woolf's Resultate bei $T = 298.15 \text{ K}$ um bis zu 0.28 % höher.

Die Dichte des flüssigen Acetonitrils hat Götze [151] bei $T = 298.15 \text{ K}$ und Drücken von 0.1 bis 10 MPa mit einem Biegeschwinger gemessen. Bei 0.1 MPa wurde mit Luft und Wasser kalibriert. Zur Kalibrierung der Druckabhängigkeit wurden Probemessungen mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt, deren isotherme Kompressibilität durch Holder und Whalley [152] sehr genau bekannt ist. Der Versuchsstoff entsprach dem in dieser Untersuchung verwendeten. Aufgrund einer Fehlerabschätzung wird die relative Dichtemeßunsicherheit auf höchstens 0.02 % abgeschätzt. Mit der Zustandsgleichung stimmen diese Meßergebnisse besser als 0.01 % überein.

6. Berechnung kalorischer Zustandsgrößen für komprimierte Flüssigkeiten

Für den in der Planung tätigen Ingenieur sind neben den thermischen die kalorischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Hier sollen Verfahren zur Berechnung kalorischer Zustandsgrößen reiner Stoffe vorgestellt und miteinander verglichen werden.

Sämtliche thermodynamischen Zustandsgrößen des Systems sind berechenbar, wenn man neben einem Ansatz für die isobare Wärmekapazität $c_p^0(T)$ im Zustand des idealen Gases die thermische Zustandsgleichung $p(\rho, T)$ kennt*. Bei einer Anwendung auf die flüssige Phase muß die Zustandsgleichung das Maxwell-Kriterium

$$p_{\sigma} (v'' - v') = \int_{\rho''}^{\rho'} p(\rho, T) \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (6.1)$$

erfüllen. Dies ist erstmalig von Bender [35] und Wagner [153] beim Aufstellen von Zustandsgleichungen berücksichtigt worden. Heute hat sich diese Vorgehensweise bewährt und ist an vielen Stoffen erprobt worden.

6.1. Berechnung kalorischer Zustandsgrößen aus der thermischen Zustandsgleichung und der Wärmekapazität c_{σ}

Da die hier aufgestellten thermischen Zustandsgleichungen ausschließlich für den Bereich der komprimierten Flüssigkeit zutreffen, muß eine modifizierte Vorgehensweise angewendet werden.

Entscheidend ist hierbei die sehr genaue Kenntnis der freien Energie f' für die siedende Flüssigkeit und deren Abhängigkeit von Temperatur und Dichte. Daraus folgt sogleich die Entropie s' im Siedezustand.

$$s' = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{\rho'} \quad (6.2)$$

* Beides kann zur Fundamentalgleichung für die freie Energie $f(\rho, T)$ zusammengefaßt werden.

Die Wärmekapazität c_{σ} entlang der Siedelinie ist gemäß

$$c_{\sigma} = T \frac{ds'}{dT} \quad (6.3)$$

nun ebenfalls berechenbar.

Sowohl die isochore wie die isobare Wärmekapazität im Siedezustand lassen sich daraus ermitteln.

$$c'_v = c_{\sigma} - T \alpha_{\sigma} \gamma_v / \rho' \quad (6.4)$$

$$c'_p = c_{\sigma} + T \alpha_p \gamma_{\sigma} / \rho' \quad (6.5)$$

Mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung lassen sich der isochore Spannungskoeffizient

$$\gamma_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (6.6)$$

und der isobare Volumenausdehnungskoeffizient

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (6.7)$$

berechnen. Diese sind über die isotherme Kompressibilität

$$\beta_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (6.8)$$

miteinander verknüpft.

$$\alpha_p = \beta_T \gamma_v \quad (6.9)$$

Aus der Gleichung für die Dichte der siedenden Flüssigkeit als Funktion der Temperatur folgt der Volumenausdehnungskoeffizient

$$\alpha_{\sigma} = \frac{1}{v'} \frac{dv'}{dT} = - \frac{1}{\rho'} \frac{d\rho'}{dT} \quad (6.10)$$

auf der Siedelinie. Die Steigung der Dampfdruckkurve ist

$$\gamma_{\sigma} = \frac{dp_{\sigma}}{dT} \quad (6.11)$$

Die isochore Wärmekapazität der Flüssigkeit läßt sich ausgehend vom entsprechenden Wert auf der Siedelinie mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung berechnen.

$$\begin{aligned} c_V(\rho, T) &= c_V^l(T) + c_V^L(\rho, T) \\ &= c_V^l(T) - \int_{\rho^l}^{\rho} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{\rho} \frac{d\rho}{\rho^2} \\ &= c_V^l(T) - \int_{\rho^l}^{\rho} \left(\frac{\partial \gamma_V}{\partial T} \right)_V \frac{d\rho}{\rho^2} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Daraus läßt sich die isobare Wärmekapazität gewinnen.

$$\begin{aligned} c_p(\rho, T) &= c_V(\rho, T) + c_p^+(\rho, T) \\ c_p(\rho, T) &= c_V(\rho, T) + \frac{T (\partial p / \partial T)_{\rho}^2}{\rho^2 (\partial p / \partial \rho)_T} \\ &= c_V(\rho, T) + T \beta_T \gamma_V^2 / \rho \end{aligned} \quad (6.13)$$

Über das Verhältnis

$$\kappa = c_p / c_V \quad (6.14)$$

der isobaren und isochoren Wärmekapazität kann auch die Schallgeschwindigkeit berechnet werden.

$$\begin{aligned} w(\rho, T) &= \sqrt{\kappa \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} \\ &= \sqrt{\kappa / (\rho \beta_T)} \end{aligned} \quad (6.15)$$

Die gerade dargelegten Zusammenhänge sind physikalisch exakte Beziehungen. Zur Anwendung dieses Verfahrens ist es jedoch notwendig, auch empirische Hilfsfunktionen* und deren Ableitungen zu benutzen. Die letztlich berechneten kalorischen Zustandsgrößen können daher mit unterschiedlichen Fehlern behaftet sein, die auf schlecht ausgewählten Hilfsfunktionen aber auch auf Unsicherheiten der zu deren Anpassung ausgewählten Daten beruhen können. Wärmekapazitäten und Schallgeschwindigkeiten können auch direkt gemessen werden. Ein Vergleich der hier berechneten mit gemessenen Werten ist damit ein empfindlicher Test der gezeigten Vorgehensweise.

Am Beispiel der Versuchsstoffe Propan und n-Butan soll dieses Verfahren erprobt werden. Goodwin und Haynes [45,92] haben beide Stoffe ausgiebig untersucht und geben u.a. die Wärmekapazität c_p als Funktion der Temperatur an. Diese Werte werden hier übernommen. Die berechneten c_p -Werte stimmen mit Messungen von Goodwin [154] an Propan weit innerhalb der Meßunsicherheit überein. In einem größeren Temperatur- und Druckbereich sind für flüssiges Propan Messungen der isochoren Wärmekapazität c_v , der isobaren Wärmekapazität c_p und der Schallgeschwindigkeit w vorgenommen worden.

Yesavage et al. [155] berichten über c_p -Messungen an flüssigem Propan bei Drücken bis 13.8 MPa. Mit einem Massenspektrometer wurde eine Reinheit von 99.75 % Propan festgestellt. Bild 6.1 zeigt einen Vergleich gemessener und hier berechneter isobarer Wärmekapazitäten bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Übereinstimmung ist zuallermeist innerhalb der Meßunsicherheit, die auf $\Delta c_p/c_p = 2\%$ geschätzt wird.

Nur bei Atmosphärendruck haben Kemp und Egan [58] c_p -Messungen mit flüssigem Propan durchgeführt. Tabelle 6.1 stellt die Meßwerte** und

*

Dazu zählen die thermische Zustandsgleichung $p(\rho, T)$, die Dampfdruckgleichung $p_G(T)$, die Gleichung für die Siededichte $\rho'(T)$ und die Gleichung für die Entropie $s'(T)$ der siedenden Flüssigkeit.

**

Es wurden die von Luria und Benson [156] geglätteten Werte übernommen.

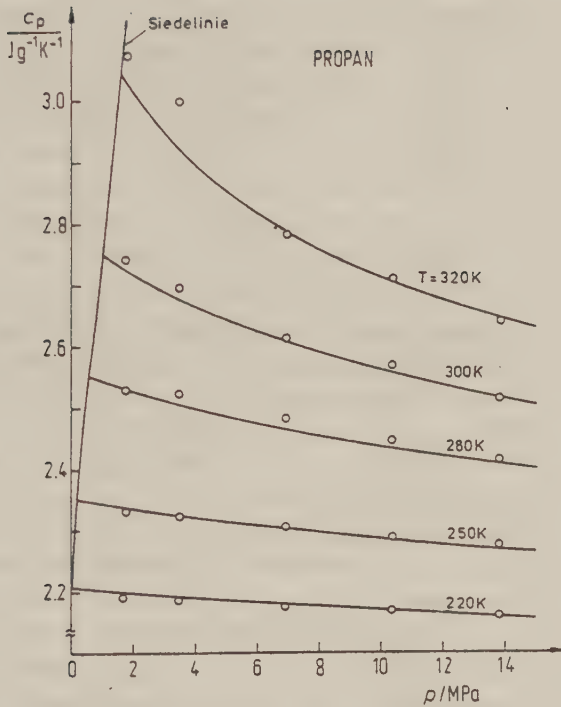


Bild 6.1 : Die spezifische isobare Wärmekapazität von flüssigem Propan (—, berechnete Werte; ○, Meßwerte von Yesavage et al. [155]).

berechneten Werte einander gegenüber. Auch hier ist die Übereinstimmung ausgezeichnet.

Messungen der isochoren Wärmekapazität c_v von flüssigem Propan hat Goodwin [154] im Temperaturbereich von 85 bis 289 K bei Drücken bis 30 MPa vorgenommen. Das verwendete Propan besaß eine Reinheit von 99.99 %. In Bild 6.2 können die gemessenen mit den hier berechneten Wärmekapazitäten verglichen werden. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Unsicherheit der Meßwerte, die Goodwin mit 2 % annimmt.

$\frac{T}{K}$	$\frac{c_{p, \text{mess}}}{Jg^{-1}K^{-1}}$	$\frac{c_{p, \text{ber}}}{Jg^{-1}K^{-1}}$	$100 \Delta c_{p, \text{rel}}$
180	2.064	2.046	-0.9
190	2.090	2.088	-0.1
200	2.120	2.127	0.3
210	2.155	2.166	0.5
220	2.191	2.207	0.7
230	2.233	2.250	0.7

Tabelle 6.1 : Vergleich der hier berechneten isobaren Wärmekapazitäten von flüssigem Propan bei $p = 0.1 \text{ MPa}$ mit Meßwerten* von Kemp und Egan [58]. ($\Delta c_{p, \text{rel}} = (c_{p, \text{ber}} - c_{p, \text{mess}})/c_{p, \text{mess}}$).

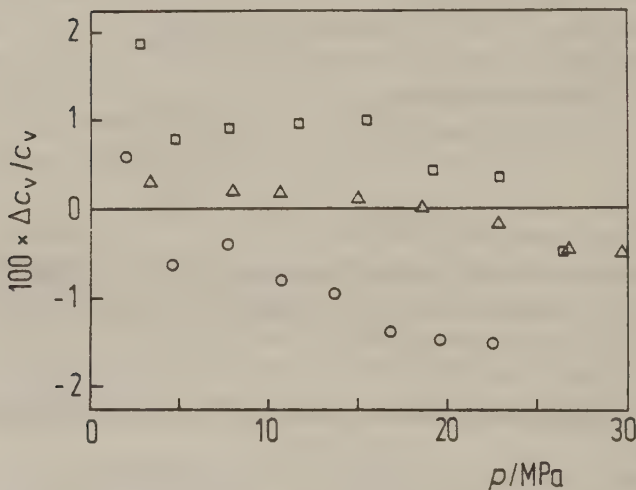


Bild 6.2 : Vergleich der von Goodwin [154] gemessenen isochoren Wärmekapazitäten von flüssigem Propan mit den hier berechneten Werten (○, Isochore $\rho \sim 0.50 \text{ g cm}^{-3}$; Δ, $\rho \sim 0.53 \text{ g cm}^{-3}$; □, $\rho \sim 0.55 \text{ g cm}^{-3}$).

* Es wurden die von Luria und Benson [156] geglätteten Werte übernommen.

Schallgeschwindigkeiten von flüssigem Propan haben Lacam [157], Younglove [158] und Niepmann [159] gemessen. Lacam [157] berichtet die Ergebnisse von Schallgeschwindigkeitsmessungen mit flüssigem Propan bei Temperaturen von 298 bis 498 K, wobei Drücke bis 101 MPa erreicht wurden. Die Meßunsicherheit ist mit 0.3 % angegeben. Die Messungen von Younglove [158] erstrecken sich über den Temperaturbereich von 90 bis 300 K bei Drücken bis 34 MPa. Der Versuchsstoff enthielt 99.97 Mol-% reines Propan. Der Autor schätzt die relative Unsicherheit der gemessenen Schallgeschwindigkeit auf 0.05 %. Niepmann [159] hat die Schallgeschwindigkeit in flüssigem Propan im Temperaturbereich von 200 bis 340 K bei Drücken bis 60 MPa gemessen. Es wurde Propan mit einer Reinheit von 99.95 % verwendet. Die gemessenen Schallgeschwindigkeiten für Propan sind nach Angaben des Autors um höchstens 0.17 % unsicher. In Bild 6.3 werden die gemessenen mit den hier berechneten Schallgeschwindigkeiten für drei sehr unterschiedliche Temperaturen verglichen. Als Referenz dienen die Werte des von Niepmann [159] gegebenen Interpolationspolynoms. Entlang der Isotherme 260 K liegen die berechneten Werte zwischen denen von Younglove [158] und Niepmann [159]. Bei 300 K decken sich unsere Ergebnisse sehr gut mit denen von Niepmann [159]. Younglove's [158] Werte liegen geringfügig höher. Das Interpolationspolynom gibt die Meßwerte bei 340 K mit einem deutlichen systematischen Fehler wieder. Auch hier stimmen unsere Werte sehr gut mit Niepmann's [159] Werten überein.

Messungen der isobaren Wärmekapazität von flüssigem Butan haben nur Aston und Messerly [98] bei Atmosphärendruck unterhalb von 270 K durchgeführt. In Tabelle 6.2 sind die Meßwerte* unseren Rechenwerten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Die Schallgeschwindigkeit von flüssigem n-Butan hat Niepmann [159] im Temperaturbereich von 200 bis 375 K bei Drücken bis 60 MPa experimentell bestimmt. Auf höchstens $\Delta w/w = 0.19 \%$ wird die Meßunsicherheit geschätzt. Einen Vergleich der hier berechneten mit gemessenen Schallgeschwindigkeiten gestattet Bild 6.4 für drei unterschiedliche Temperaturen. Als

* Es wurden die von Luria und Benson [156] geglätteten Werte übernommen.

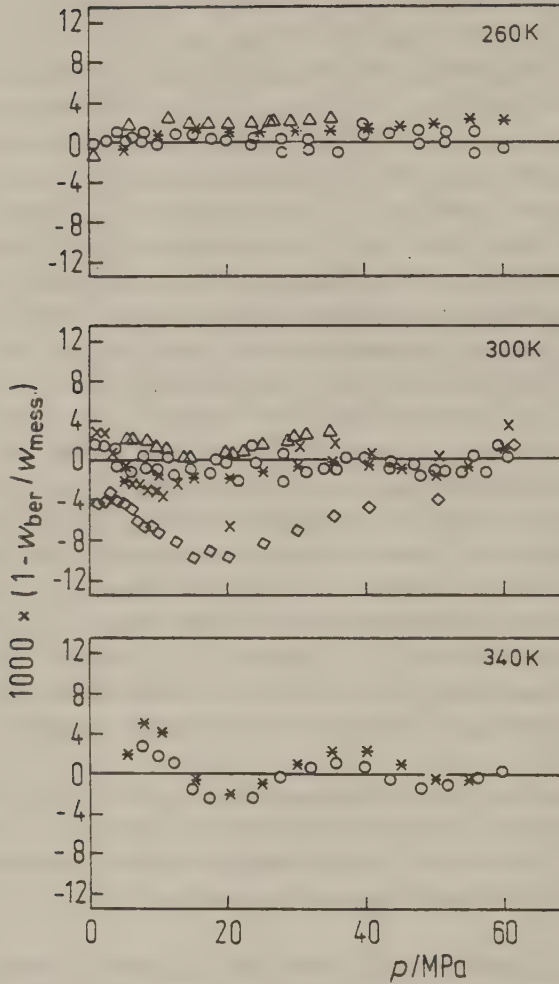


Bild 6.3 : Vergleich der hier berechneten Schallgeschwindigkeit in flüssigem Propan mit Meßwerten. Es sind die relativen Abweichungen zu dem von Niepmann [159] angegebenen Polynom dargestellt (X, Lacam [157]; $\triangle$, Younglove [158]; $\circ$, Niepmann [159]; $\diamond$, Goodwin und Haynes [45](berechnete Werte); *, diese Arbeit).

$\frac{T}{K}$	$\frac{c_{p,mess}}{Jg^{-1}K^{-1}}$	$\frac{c_{p,ber}}{Jg^{-1}K^{-1}}$	$100 \Delta c_{p,rel}$
230	2.133	2.112	-1.0
240	2.161	2.155	-0.3
250	2.198	2.202	0.2
260	2.239	2.250	0.5
270	2.278	2.302	1.0

Tabelle 6.2 : Vergleich der hier berechneten isobaren Wärmekapazitäten von flüssigem n-Butan mit Meßwerten* von Aston und Messerly [98] ($\Delta c_{p,rel} = (c_{p,ber} - c_{p,mess})/c_{p,mess}$).

Referenz dienen die Werte des von Niepmann [159] gegebenen Interpolationspolynoms. Die hier berechneten Schallgeschwindigkeiten sind geringfügig höher als die gemessenen, stimmen aber in der Mehrzahl der Fälle innerhalb der Meßunsicherheit mit diesen überein.

Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens zur Berechnung kalorischer Zustandsgrößen von Flüssigkeiten ist das Vorhandensein sehr genauer p , ρ , T -Meßwerte. Die thermische Zustandsgleichung muß diese innerhalb ihrer Meßunsicherheit wiedergeben.

Ferner muß die Wärmekapazität c_p entlang der Siedelinie gut bekannt sein. Für die Versuchsstoffe Propan und n-Butan sind diese Voraussetzungen erfüllt. Die berechneten isochoren und isobaren Wärmekapazitäten stimmen mit Meßwerten innerhalb der Meßunsicherheit überein. Auch die berechneten Schallgeschwindigkeiten stehen den Meßwerten in der Genauigkeit praktisch nicht nach.

* Es wurden die von Luria und Benson [156] geglätteten Werte übernommen.

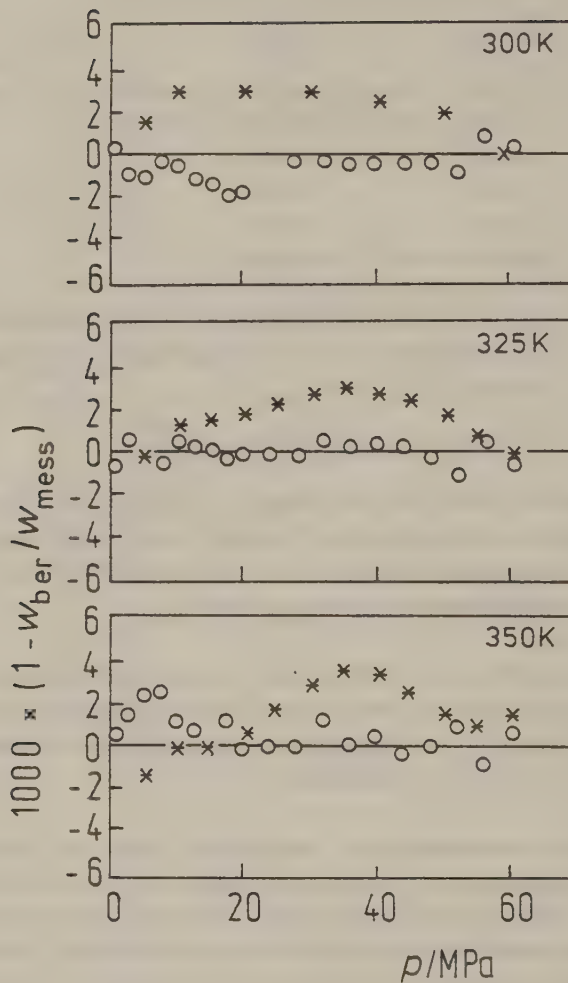


Bild 6.4 : Vergleich der hier berechneten Schallgeschwindigkeiten in flüssigem n-Butan mit Meßwerten. Es sind die relativen Abweichungen zu dem von Niepmann [159] angegebenen Polynom dargestellt (O, Niepmann [159]; *, diese Arbeit).

6.2. Berechnung isochorer und isobarer Wärmekapazitäten unter Verwendung von p , ρ , T - und Schallgeschwindigkeitsmessungen

Für das zuvor beschriebene Verfahren zur Berechnung kalorischer Zustandsgrößen von Flüssigkeiten ist neben der sehr genauen Kenntnis der Wärmekapazität c_{σ} entlang der Siedelinie das Vorhandensein einer thermischen Zustandsgleichung erforderlich, die auch eine zweifache Ableitung mit ausreichender Sicherheit zulassen muß. Die Unsicherheit der ersten Ableitung ist nach einer weithin bekannten Erfahrung um einen Faktor 10 größer als die der Ausgangsdaten [160]. Zweite Ableitungen sind demgegenüber um eine weitere Größenordnung unsicher.

Am Beispiel von Argon haben Thoen et al. [161] ein anderes Verfahren zur Berechnung von Wärmekapazitäten angewendet, das auch hier erprobt werden soll. Dabei muß neben der thermischen Zustandsgleichung eine Gleichung für die Schallgeschwindigkeit bereitstehen. Es werden nun nur noch erste Ableitungen der Zustandsgleichung erforderlich. Zusätzliche Informationen entlang der Phasengrenze werden nicht mehr benötigt.

Das gemäß Gleichung (6.14) gebildete Verhältnis der isobaren zur isochoren Wärmekapazität ist gleichzeitig der Quotient der isothermen und isentropen Kompressibilität.

$$\kappa = \frac{\beta_T}{\beta_S} \quad (6.16)$$

Die isentrope Kompressibilität ist mit der Schallgeschwindigkeit verknüpft

$$\beta_S = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S = (\rho w^2)^{-1} \quad (6.17)$$

Die Differenz der isobaren und isochoren Wärmekapazität ist

$$c_p - c_v = T \alpha_p \gamma_v / \rho \quad (6.18)$$

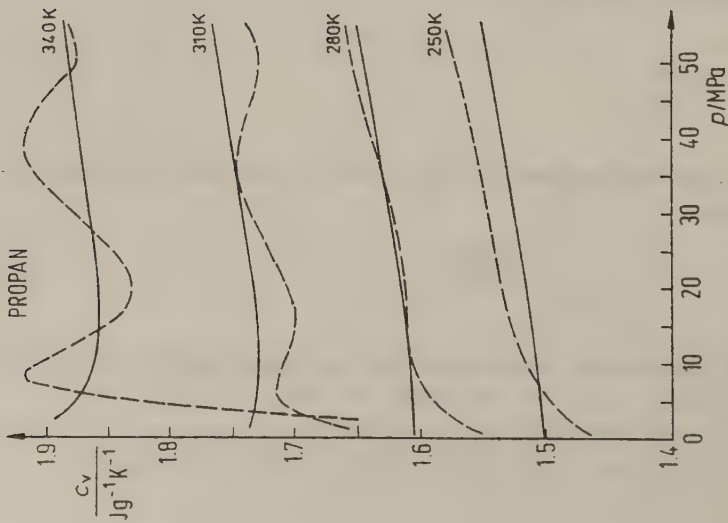


Bild 6.5 : Druckabhängigkeit der isochoren Wärmekapazität für flüssiges Propan entlang verschiedener Isothermen (—, erstes Verfahren; ---, zweites Verfahren)

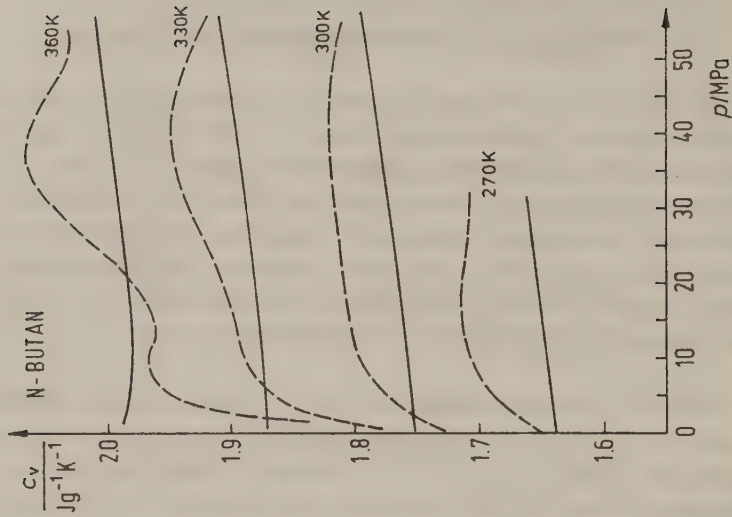


Bild 6.6 : Druckabhängigkeit der isochoren Wärmekapazität für flüssiges n-Butan entlang verschiedener Isothermen (—, erstes Verfahren; ---, zweites Verfahren)

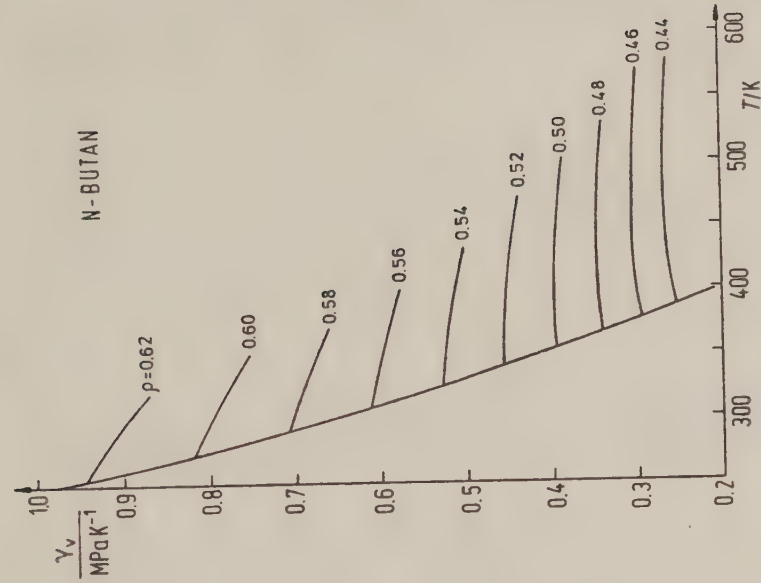


Bild 6.8 : Temperaturabhängigkeit des isochoren Spannungskoeffizienten von flüssigem n-Butan entlang verschiedener Isochoren.

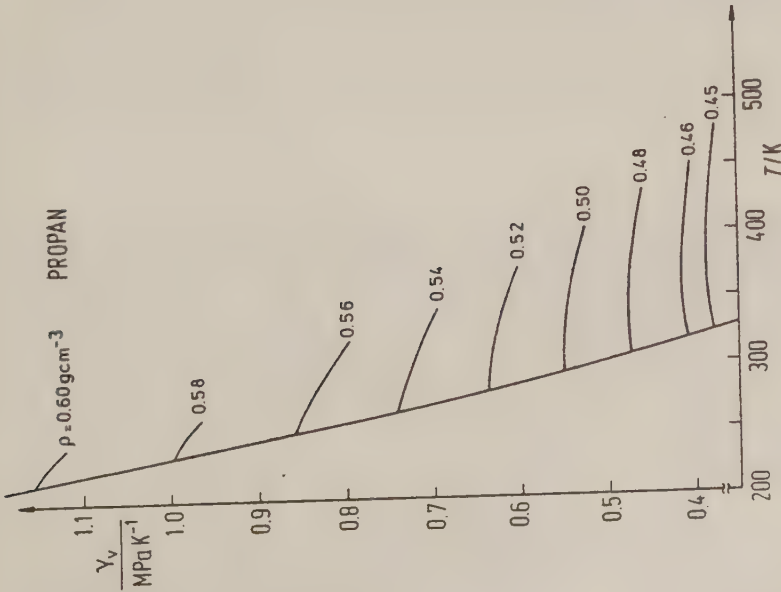


Bild 6.7 : Temperaturabhängigkeit der isochoren Spannungskoeffizienten von flüssigem Propan entlang verschiedener Isochoren.

Durch geeignete Umformung lassen sich schließlich die isochore

$$c_v = \frac{T \alpha_p \gamma_v}{\rho(\kappa - 1)} \quad (6.19)$$

und die isobare Wärmekapazität berechnen.

$$c_p = \kappa c_v \quad (6.20)$$

Am Beispiel von Benzol ist dieses Verfahren erfolgreich angewendet worden [162]. Hier wird es für Propan und n-Butan angewendet und den Ergebnissen des ersten Verfahrens gegenübergestellt. Die Bilder 6.5 und 6.6 zeigen die Dichteabhängigkeit der isochoren Wärmekapazität von flüssigem Propan und n-Butan längs verschiedener Isothermen, wie sie aus beiden Verfahren folgen.

Der c_v -Verlauf, der entsprechend dem ersten Verfahren berechnet wird ist physikalisch sinnvoll. Für Propan zeigt sich für Temperaturen oberhalb von 290 K (für n-Butan oberhalb von 350 K) deutlich ein Minimum in c_v . Dieses korrespondiert mit einem Maximum im Verlauf des isochoren Spannungskoeffizienten als Funktion der Temperatur* (siehe Bilder 6.7

* Für das Maximum im Verlauf des isochoren Spannungskoeffizienten gilt

$$(\partial \gamma_v / \partial T)_v = 0$$

$$(\partial^2 \gamma_v / \partial T^2)_v < 0$$

Der isochore Spannungskoeffizient und die isochore Wärmekapazität sind über die Beziehung

$$\left(\frac{\partial c_v / T}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial T} \right)_v \quad (6.21)$$

miteinander verknüpft. Das angesprochene Minimum im c_v -Verlauf tritt auf, wenn

$$\left(\frac{\partial c_v / T}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial T} \right)_v = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 c_v / T}{\partial v^2} \right)_T = \left(\frac{\partial (\partial \gamma_v / \partial T)_v}{\partial v} \right)_T > 0$$

erfüllt ist.

und 6.8). Die gemäß dem zweiten Verfahren berechneten Dichteabhängigkeiten der isochoren Wärmekapazität bei konstanter Temperatur sind falsch, da höchstens ein Extremwert - hierbei muß es sich um ein Minimum handeln - je Isotherme auftreten darf. Die Zahlenwerte der berechneten Wärmekapazitäten stimmen jedoch halbwegs gut überein. Die anschließende Fehleranalyse soll die Unsicherheiten beider Verfahren aufdecken. Über physikalisch nicht begründete Dichte - bzw. Druckabhängigkeiten der isochoren Wärmekapazität berichten auch Thoen et al. [161] im Zusammenhang mit diesem zweiten Verfahren.

6.3. Abschätzung der Unsicherheiten bei der Berechnung kalorischer Zustandsgrößen

6.3.1. Die Unsicherheiten der Ableitungen der thermischen Zustandsgleichung

Die Grundlage der Anpassung der thermischen Zustandsgleichung bilden jeweils die eigenen isochoren p, ρ, T -Meßwerte. Messungen längs der Isochoren wurden im allgemeinen in Abständen von 10 K ausgeführt. Linearisiert man die Isochore zwischen jeweils zwei Meßwerten, so folgt der isochore Spannungskoeffizient

$$\gamma_V = \frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} \quad (6.22)$$

Jede der beiden Temperaturmessungen ist mit einer Meßunsicherheit von 0.01 K behaftet. Für die Druckunsicherheit wird $\Delta p = 0.09$ MPa angenommen. Dieser Wert berücksichtigt auch Unsicherheiten für die fehlerhafte Dichtezuordnung zweier benachbarter Meßwerte (Volumendehnung, Korrekturmassen). Es folgt eine Unsicherheit

$$\frac{\Delta \gamma_V}{\gamma_V} = 0.005 \quad (6.23)$$

für Drücke oberhalb von 10 MPa. Unsicherheiten der Temperatur- und Druckmessung wurden als zufällige Fehler betrachtet.

Bei analogem Vorgehen können die Unsicherheiten der isothermen Kompressibilität

$$\frac{\Delta \beta_T}{\beta_T} = 0.01 \quad (6.24)$$

und des isochoren Volumenausdehnungskoeffizienten

$$\frac{\Delta \alpha_p}{\alpha_p} = 0.01 \quad (6.25)$$

ebenfalls grob abgeschätzt werden.

Es ist anzumerken, daß diese Vorgehensweise grobe Vereinfachungen enthält. Die letztlich aus der Zustandsgleichung berechneten Ableitungen können mit

- geringeren Unsicherheiten behaftet sein, wenn die Zustandsgleichung sehr geeignet ist und geringe Meßfehler sogar "ausgleichen" kann,
- höheren Unsicherheiten behaftet sein, wenn die Zustandsgleichung zu viele Koeffizienten enthält und damit zu flexibel ist bzw. zu wenig Koeffizienten enthält und damit zu unflexibel ist und den Verlauf der Meßwerte gar nicht richtig wiedergeben kann.

Das erfordert eine genaue Prüfung der Zustandsgleichung in jedem Einzelfall. Vergleichsrechnungen mit verschiedenen Zustandsgleichungen (Benedict, Webb und Rubin [3] mit 8 Koeffizienten, Bloomer und Rao [163] mit 11 Koeffizienten, Strobridge [34] mit 15 Koeffizienten, Morsy [164] mit 16 Koeffizienten und Bender [35] mit 19 Koeffizienten), die an jeweils den gleichen Datensatz angepaßt wurden, haben gezeigt, daß die berechneten Ableitungen innerhalb der oben abgeschätzten Unsicherheiten übereinstimmen. Diese können daher als zutreffend übernommen werden.

Die Ableitung $(\partial \gamma_V / \partial T)_V$, für die eine zweifache Ableitung der Zustandsgleichung nötig wird, erscheint aufgrund der Vergleichsrechnungen um bis zu 50 % fehlerhaft.

Für die Koeffizienten α_{σ} und γ_{σ} , die mit Hilfe der Gleichung für die Dichte der siedenden Flüssigkeit bzw. der Dampfdruckgleichung berechnet werden, wird die Unsicherheit mit

$$\Delta \alpha_{\sigma} / \alpha_{\sigma} = 0.005 \quad (6.26)$$

$$\Delta \gamma_{\sigma} / \gamma_{\sigma} = 0.005 \quad (6.27)$$

angenommen.

6.3.2 Die Unsicherheiten der berechneten Wärmekapazitäten und Schallgeschwindigkeiten (erstes Verfahren).

Die Wärmekapazität c'_V im Siedezustand wird entsprechend Gleichung (6.4) berechnet. Diese wird geeignet umgeschrieben.

$$c'_V = c_{\sigma} - c_V^+ \quad (6.28)$$

Damit bedeutet

$$c_V^+ = T \alpha_{\sigma} \gamma_V / \rho \quad (6.29)$$

Die Zahlenwerte dieser Größen entsprechen ungefähr

$$c_{\sigma} = 1.4 c'_V \quad (6.30)$$

$$c_V^+ = 0.4 c'_V \quad (6.31)$$

Damit läßt sich die relative Unsicherheit der isochoren Wärmekapazität c'_V auf die relativen Unsicherheiten der Summanden c_{σ} und c_V^+ beziehen.

$$\frac{\Delta c_V^+}{c_V^+} = \sqrt{\left(1.4 \frac{\Delta \alpha_{\sigma}}{\alpha_{\sigma}}\right)^2 + \left(0.4 \frac{\Delta c_V^+}{c_V^+}\right)^2} \quad (6.32)$$

Die relative Unsicherheit der Wärmekapazität c_σ wird entsprechend der von Goodwin [154] abgeschätzten Meßunsicherheit angenommen.

$$\frac{\Delta c_\sigma}{c_\sigma} = 0.02 \quad (6.33)$$

Die relative Unsicherheit von c_v^+ ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c_v^+}{c_v^+} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta \alpha_\sigma}{\alpha_\sigma}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \gamma_v}{\gamma_v}\right)^2} \\ &= 0.007 \end{aligned} \quad (6.34)$$

Dann ist die isochore Wärmekapazität c_v' mit der relativen Unsicherheit

$$\frac{\Delta c_v'}{c_v'} = 0.028 \quad (6.35)$$

behaftet.

Die isochore Wärmekapazität c_v unterscheidet sich von der isochoren Wärmekapazität c_v' im Siedezustand gemäß Gl. (6.12) und um die Größe c_v^L . Letztere wird mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung, die dazu zweifach abgeleitet werden muß, berechnet. Da c_v^L in den hier betrachteten Fällen höchstens 3 % der isochoren Wärmekapazität c_v ausmacht, ist der Fehlereinfluß gering und wird 0.75 % nicht überschreiten*. Die isochore

* Die zweite Ableitung der Zustandsgleichung kann um bis zu 50 % fehlerhaft sein. Wenn die Gleichung die Originalwerte jedoch korrekt beschreibt, kann dieser Fehler nicht konstant sein, sondern muß mindestens den "wahren" Wert erreichen. Somit verringert sich der Fehlereinfluß infolge der Integration um die Hälfte. Daher ruft c_v^L eine relative Unsicherheit von höchstens $\Delta c_v^L / c_v = 0.03 \cdot 0.25 = 0.0075$ in der isochoren Wärmekapazität c_v hervor.

Wärmekapazität der Flüssigkeit ist dann um

$$\frac{\Delta c_v}{c_v} = 0.029 \quad (6.36)$$

fehlerbehaftet.

Gemäß Gleichung (6.13) wird die isobare Wärmekapazität aus der isochoren berechnet. Die Zahlenwerte der darin enthaltenen Größen entsprechen ungefähr

$$c_v = 0.7 c_p \quad (6.37)$$

$$c_p^+ = 0.3 c_p \quad (6.38)$$

Damit kann für die relative Unsicherheit der isobaren Wärmekapazität

$$\frac{\Delta c_p}{c_p} = \sqrt{\left(0.7 \frac{\Delta c_v}{c_v}\right)^2 + \left(0.3 \frac{\Delta c_p^+}{c_p^+}\right)^2} \quad (6.39)$$

geschrieben werden. Die relative Unsicherheit von c_p^+ ist

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c_p^+}{c_p^+} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta \beta_T}{\beta_T}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta \gamma_v}{\gamma_v}\right)^2} \\ &= 0.012 \end{aligned} \quad (6.40)$$

Letztlich kann damit die relative Unsicherheit der isobaren Wärmekapazität mit

$$\frac{\Delta c_p}{c_p} = 0.02 \quad (6.41)$$

angegeben werden.

Isobare und isochore Wärmekapazität werden nicht unabhängig voneinander berechnet. Für die relative Unsicherheit des Quotienten κ gilt dann

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \kappa}{\kappa} &= \left| \frac{\Delta c_p}{c_p} - \frac{\Delta c_v}{c_v} \right| \\ &= 0.009 \end{aligned} \quad (6.42)$$

Die relative Unsicherheit der anschließend mit Gleichung (6.15) berechneten Schallgeschwindigkeit ist

$$\begin{aligned} \frac{\Delta w}{w} &= 0.5 \sqrt{\left(\frac{\Delta \kappa}{\kappa} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \beta_T}{\beta_T} \right)^2} \\ &= 0.007 \end{aligned} \quad (6.43)$$

6.3.3. Die Unsicherheiten der berechneten Wärmekapazitäten (zweites Verfahren)

Beim zweiten Verfahren wird die isochore Wärmekapazität gemäß Gleichung (6.19) berechnet. Dafür kann die Unsicherheit mit

$$\frac{\Delta c_v}{c_v} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \alpha_p}{\alpha_p} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \gamma_v}{\gamma_v} \right)^2 + \left(\frac{\Delta (\kappa - 1)}{\kappa - 1} \right)^2} \quad (6.44)$$

abgeschätzt werden. Der Quotient κ hat häufig Werte um 1.4. Er wird gemäß Gleichung (6.16) mit Hilfe der isothermen und isentropen Kompressibilität berechnet. Die Unsicherheit der isentropen Kompressibilität β_s folgt aus der Unsicherheit der gemessenen Schallgeschwindigkeit und deren Wiedergabe durch ein Interpolationspolynom*.

* Das Interpolationspolynom gibt die gemessenen Schallgeschwindigkeiten nicht immer innerhalb der Meßunsicherheit wieder. Die damit berechneten Schallgeschwindigkeiten werden um bis zu 3 % fehlerbehaftet angenommen.

$$\frac{\Delta \beta_S}{\beta_S} = 2 \frac{\Delta w}{w}$$

$$= 0.006 \quad (6.45)$$

Der Quotient κ ist dann um

$$\frac{\Delta \kappa}{\kappa} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \beta_T}{\beta_T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \beta_S}{\beta_S}\right)^2}$$

$$= 0.012 \quad (6.46)$$

unsicher. Die relative Unsicherheit des Faktors $1/(\kappa - 1)$ kommt damit auf

$$\frac{\Delta (\kappa - 1)}{\kappa - 1} = 0.038 \quad (6.47)$$

und ist ganz wesentlich für Unsicherheiten der berechneten isochoren Wärmekapazität verantwortlich.

$$\frac{\Delta c_V}{c_V} = 0.04 \quad (6.48)$$

Für die Berechnung der isobaren Wärmekapazität ist statt des Faktors $1/(\kappa - 1)$ der Faktor $\kappa/(\kappa - 1)$ zu berücksichtigen, dessen relativer Fehler

$$\frac{\Delta \left(\frac{\kappa}{\kappa - 1} \right)}{\left(\frac{\kappa}{\kappa - 1} \right)} = 0.026 \quad (6.49)$$

beträgt, womit sich die relative Unsicherheit der isobaren Wärmekapazität auf

$$\frac{\Delta c_P}{c_P} = 0.028 \quad (6.50)$$

beläuft.

Anschließend sind die für beide Verfahren abgeschätzten Unsicherheiten in Tabelle 6.3 einander gegenübergestellt.

	Methode I	Methode II
$\Delta \alpha_p / \alpha_p$	0.01	
$\Delta \beta_T / \beta_T$	0.01	
$\Delta \gamma_v / \gamma_v$	0.005	
$\Delta \alpha_\sigma / \alpha_\sigma$	0.005	
$\Delta \gamma_\sigma / \gamma_\sigma$	0.005	
$\Delta \kappa / \kappa$	0.009	0.012
$\Delta c_v / c_v$	0.029	0.04
$\Delta c_p / c_p$	0.02	0.028
$\Delta w / w$	0.007	-

Tabelle 6.3 : Zusammenstellung der hier abgeschätzten Unsicherheiten.

Zur Berechnung der Wärmekapazität komprimierter Flüssigkeiten kann unter den hier aufgeführten Gesichtspunkten das erste Verfahren (vergl. Kap. 6.1) als besonders günstig bezeichnet werden. Dessen Anwendung erfordert neben der Kenntnis einer sehr genauen thermischen Zustandsgleichung für die Flüssigkeit zusätzliche Informationen entlang der Siedelinie* (Wärmekapazität c_σ , Siededichte ρ' und Dampfdruck p_σ , jeweils als Funktion der Temperatur). Die Siededichte und der Dampfdruck reiner Stoffe sind meßtechnisch gut zugänglich. Für sehr viele Stoffe liegen

* Sofern eine zuverlässige thermische Zustandsgleichung für das gesamte fluide Gebiet vorliegt (auch das Maxwell-Kriterium muß erfüllt sein), kann die Wärmekapazität der Flüssigkeit auch direkt berechnet werden. Dazu muß die Wärmekapazität im Zustand des idealen Gases bekannt sein.

ausgezeichnete Meßergebnisse in der Literatur vor. Weniger genau ist die Wärmekapazität c_{σ} bekannt. Experimentelle Ergebnisse existieren nur für wenige Stoffe. Man kann die Entropie entlang der Siedelinie berechnen. Daraus folgt gemäß Gleichung (6.3) die Wärmekapazität c_{σ} . Zur Berechnung der Entropie auf der Siedelinie muß die Wärmekapazität im Zustand des idealen Gases bekannt sein. Weiterhin muß man das Verhalten des realen Gases kennen (2. und ggf. 3. Virialkoeffizient) und zusätzliche Informationen über die Phasengrenze (Taudichte, Verdampfungsenthalpie) besitzen. Dann kann zur Berechnung der Entropie s' auf der Siedelinie Gleichung (6.51) verwendet werden*.

$$s'(T) = s^0(T_0, \rho_0) + \int_{T_0}^T c_v^0 \frac{dT}{T} - \frac{\Delta h_v}{T} - R \int_{\rho_0}^{\rho''} \left[\frac{1}{\rho} + B(T) + T \frac{dB(T)}{dT} \right] d\rho \quad (6.51)$$

Wenn ausreichend sichere Daten zur Berechnung der Entropie s' nicht vorliegen, kann das zweite Verfahren (vergl. Kap. 6.2) zur Berechnung der Wärmekapazität der komprimierten Flüssigkeit eingesetzt werden. Dazu ist neben der thermischen Zustandsgleichung nur die Kenntnis der Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit erforderlich. Innerhalb der zuvor abgeschätzten Unsicherheiten können die berechneten Wärmekapazitäten als genau angesehen werden, wenngleich die Druckabhängigkeit physikalisch unkorrekt wiedergegeben werden kann.

Am Beispiel des n-Butans zeigt Bild 6.9 die berechneten isochoren Wärmekapazitäten entlang dreier ausgewählter Isothermen. Es wurden vier unterschiedliche Zustandsgleichungen (Bloomer und Rao [163] mit 11 Koeffizienten; Strobridge [34] mit 15 Koeffizienten; Morsy [164] mit 16 Koeffizienten und Bender [35] mit 19 Koeffizienten) an jeweils den gleichen

* Gleichung (6.51) berücksichtigt zur Beschreibung des realen Gasverhaltens nur den zweiten Virialkoeffizienten. Dies genügt im Bereich niedriger Temperaturen. Bei höheren Temperaturen sollte auch der dritte Virialkoeffizient berücksichtigt werden. Doch auch damit kommt man in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes nicht aus.

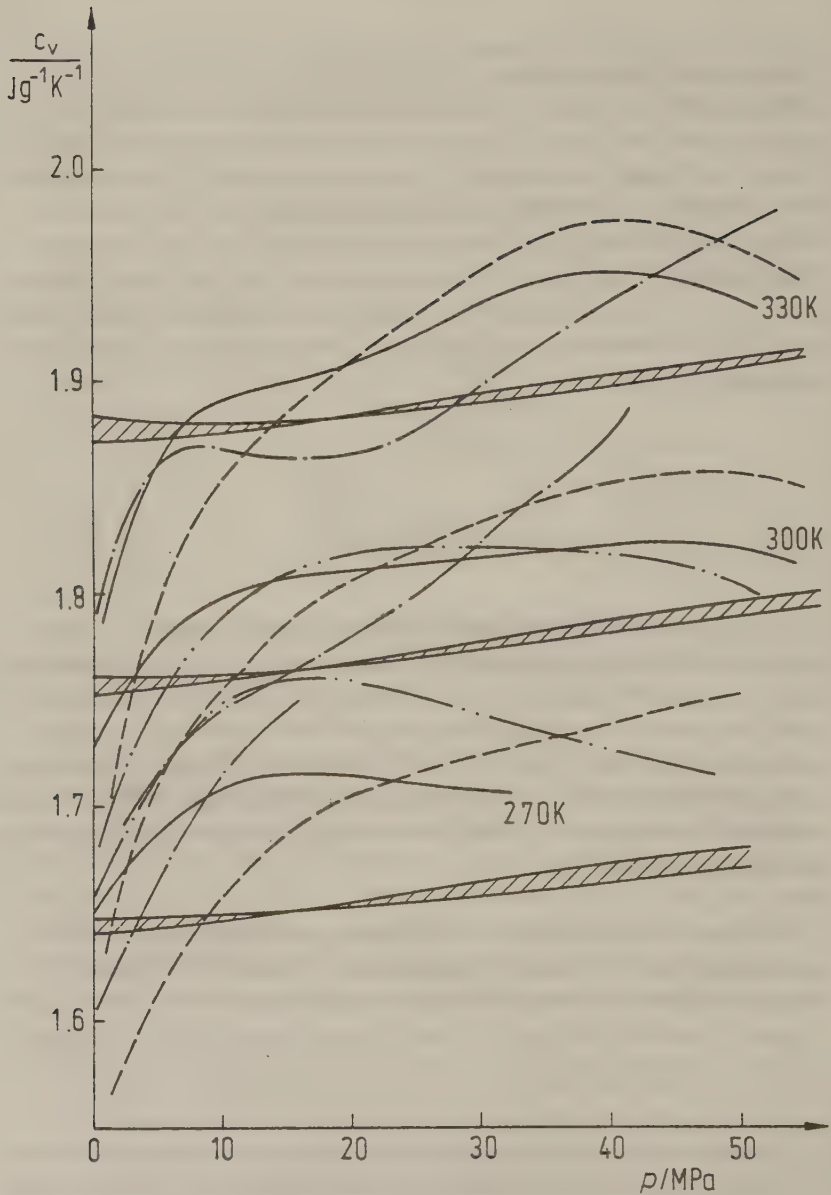


Bild 6.9 : Berechnete Werte für die isochore Wärmekapazität c_v von flüssigem n-Butan unter Verwendung verschiedener Zustandsgleichungen (Verfahren 1: alle Werte liegen innerhalb der schraffierten Bereiche; Verfahren 2: —, Strobridge-Gl.; ---, Bloomer-Rao-Gl.; -·-, Bender-Gl.; ···, Morsy-Gl.).

p, ρ, T -Datensatz mit jeweils gleicher Gewichtung angepaßt. Die mit dem ersten Verfahren berechneten Wärmekapazitäten stimmen jeweils innerhalb eines sehr kleinen Streubereiches (siehe schraffierte Bereiche in Bild 6.9) überein. Die mit diesen Zustandsgleichungen nach dem zweiten Verfahren berechneten Wärmekapazitäten kommen je nach gewählter Zustandsgleichung sehr unterschiedlich heraus und zeigen zum Teil unzutreffende Druckabhängigkeiten. Innerhalb der zuvor abgeschätzten Unsicherheiten stimmen die berechneten Wärmekapazitäten jedoch miteinander überein.

7. Vergleich der reduzierten Zustandsgrößen

Die reduzierten Eigenschaften reiner fluider Stoffe weisen bemerkenswerte Ähnlichkeiten auf. Aufgrund unterschiedlicher Einflüsse ergeben sich stoffspezifische Besonderheiten, die hier hervorgehoben werden sollen, ohne daß ihre Ursache näher erforscht wird. Eine umfassende Behandlung dieses Themenkomplexes muß einer späteren Arbeit überlassen bleiben.

Unterschiede der reduzierten Eigenschaften verschiedener Stoffe treten als Folge unterschiedlicher intermolekularer Wechselwirkungsmechanismen auf. Hierfür können gestaltliche Verschiedenartigkeiten der Moleküle ebenso wie energetische verantwortlich gemacht werden. Zur Beurteilung der reduzierten Eigenschaften fluider Stoffe bedient man sich häufig des Vergleiches mit Argon als kugelförmiger Referenzsubstanz. Als Maß für die Verschiedenartigkeit der intermolekularen Wechselwirkungen eines Stoffes von denen des Argons haben Pitzer et al. [7] den azentrischen Faktor ω vorgeschlagen, der aus der Dampfdruckkurve berechenbar ist.

$$\omega = -1 - (\lg \pi_{\sigma})_{\Theta=0.7} \quad (7.1)$$

Tabelle 7.1 nennt die azentrischen Faktoren ausgewählter Substanzen.

Stoff	ω
Argon	-0.002
Methan	0.013
Äthan	0.105
Propan	0.152
n-Butan	0.199
Benzol	0.209
n-Pentan	0.251
Acetonitril	0.342
Wasser	0.348

Tabelle 7.1 : Die azentrischen Faktoren ω
ausgewählter Stoffe.

Der Unterschied des reduzierten Dampfdruckes π_{σ} ausgewählter Substanzen ist in Bild 7.1 als Funktion der inversen reduzierten Temperatur Θ dargestellt*. Methan ist unpolar und besitzt wie Argon eine nahezu kugelsymmetrische Gestalt. Die reduzierten Dampfdruckkurven beider Stoffe unterscheiden sich kaum. Mit zunehmender Länge der n-Alkankette treten

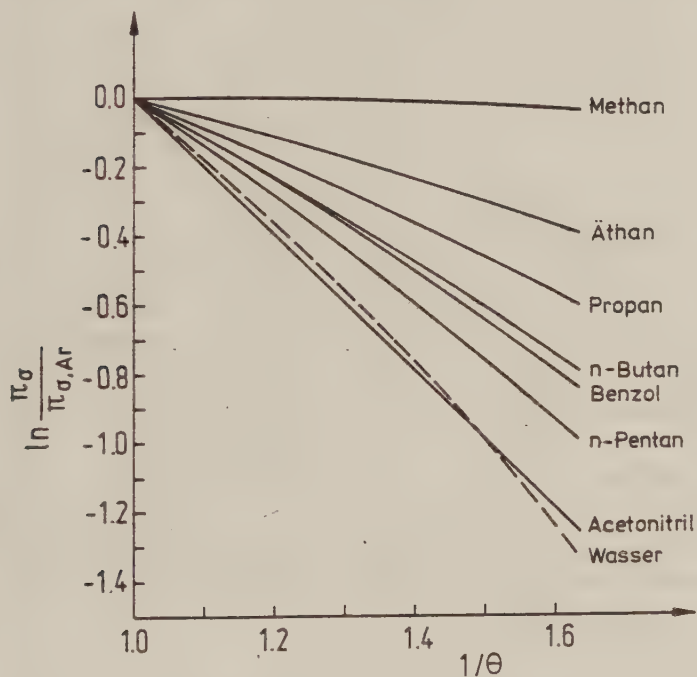


Bild 7.1 : Abweichung des reduzierten Dampfdruckes π_{σ} ausewählten Substanzen vom reduzierten Dampfdruck des Argons als Funktion der inversen reduzierten Temperatur.

* Soweit es die hier untersuchten Stoffe betrifft, wurde der Dampfdruck entsprechend den neuen Dampfdruckgleichungen berechnet. Für die weiteren Stoffe wurden Literaturwerte übernommen: Argon [167], Methan [168], Äthan [120], Benzol [162], Wasser [28].

größer werdende Abweichungen des reduzierten Dampfdruckes als Folge gestaltlicher Verschiedenartigkeiten auf. Benzol kann als ringförmiges Molekül angesehen werden. Sowohl im reduzierten Dampfdruck wie im azentrischen Faktor ist Benzol dem n-Butan vergleichbar. Im Vergleich der ausgewählten Stoffe besitzen die polaren Stoffe Acetonitril und Wasser die größten azentrischen Faktoren. Deren reduzierte Dampfdrücke weichen entsprechend stark von denen des Argons ab.

Die von Guggenheim [169] vorgeschlagene Gleichung

$$\delta' = 1 + 0.75 (1 - \Theta) + 1.75 (1 - \Theta)^{1/3} \quad (7.2)$$

soll die reduzierte Siededichte δ' von Argon als Funktion der reduzierten Temperatur Θ repräsentieren. In Bild 7.2 ist die Differenz der reduzierten Siededichte δ' ausgewählter Stoffe von der Guggenheim-Gleichung als Funktion der reduzierten Temperatur Θ dargestellt**. Mit zunehmender Kettenlänge der n-Alkane weicht deren Siededichte stärker von der Guggenheim-Gleichung ab. In gleichem Sinne ändern sich die azentrischen Faktoren. Benzol und n-Butan besitzen annähernd gleiche azentrische Faktoren. Bei höheren reduzierten Temperaturen ($0.8 \leq \Theta \leq 0.9$) stimmen deren reduzierte Siededichten gut überein. Dagegen ist die reduzierte Siededichte des Benzols bei niedrigen Temperaturen ($\Theta < 0.6$) eher der des n-Pentans vergleichbar. Die reduzierte Siededichte von Acetonitril und Wasser weicht stärker von der Guggenheim-Gleichung ab, als dies aufgrund der azentrischen Faktoren erwartet werden dürfte.

* Sie Siededichte der hier untersuchten Stoffe ist entsprechend den neuen Siededichtengleichungen berechnet. Für die weiteren Stoffe wurden Literaturwerte übernommen: Benzol [170], Wasser [36].

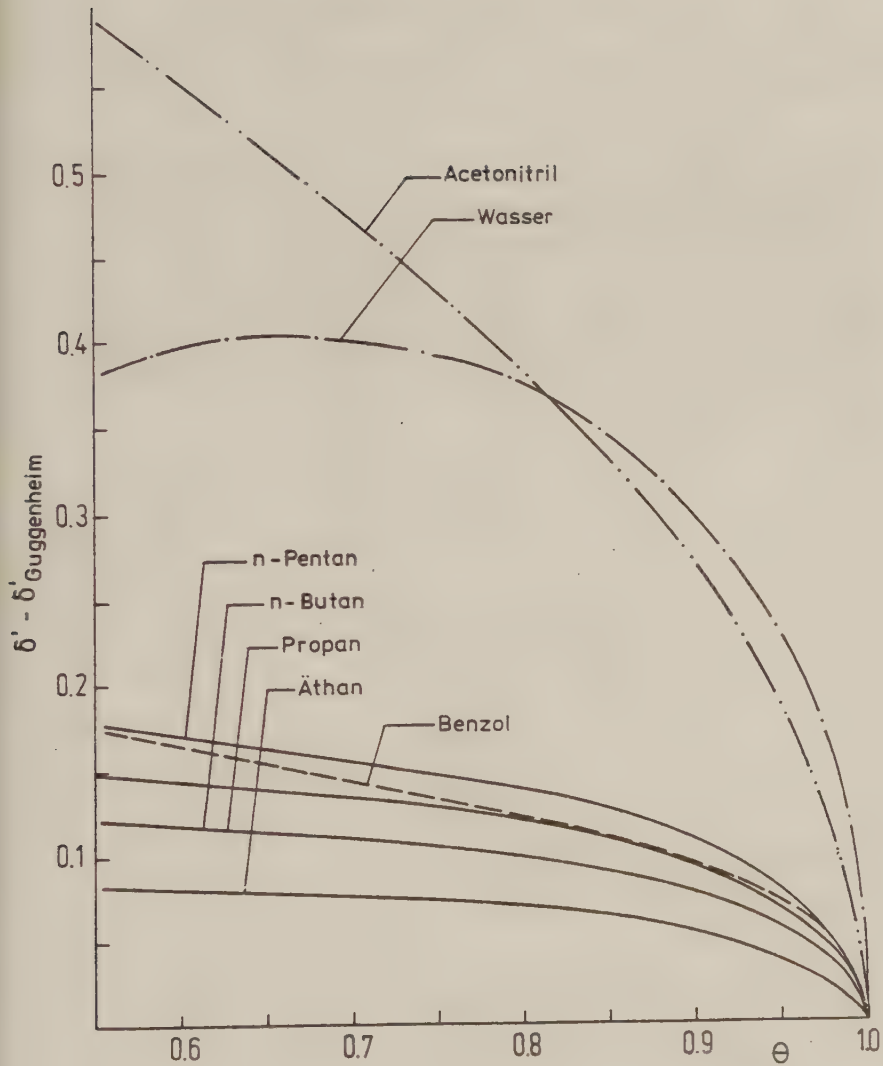


Bild 7.2 : Abweichungen der reduzierten Siededichte δ' ausgewählter Substanzen von der Guggenheim-Gleichung als Funktion der reduzierten Temperatur θ .

In Bild 7.3 ist der reduzierte isochore Spannungskoeffizient

$$\gamma_{v,\text{red}} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \theta} \right)_{\delta} = \frac{T_c}{p_c} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (7.3)$$

für Propan, n-Butan, n-Pentan und Acetonitril bei unterschiedlichen reduzierten Dichten δ als Funktion der reduzierten Temperatur θ dargestellt. Von Propan über n-Butan bis n-Pentan nimmt der reduzierte Spannungskoeffizient zu. Für Acetonitril, das einen deutlich höheren azentrischen Faktor aufweist, wäre ein entsprechend höherer reduzierter Spannungskoeffizient erwartet worden. Man beobachtet jedoch einen erkennbar niedrigeren Wert, was darauf schließen läßt, daß hier besondere Einflüsse durch die starke Polarität wirksam werden.

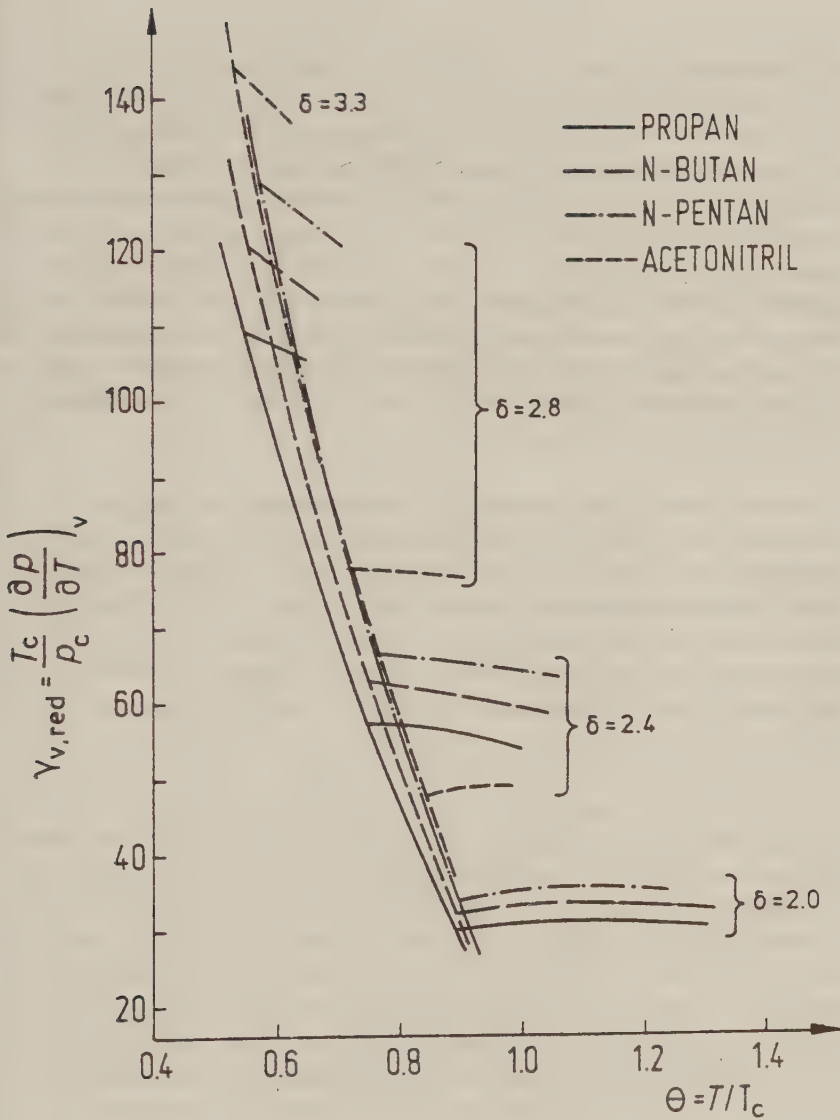


Bild 7.3 : Der reduzierte isochore Spannungskoeffizient $\gamma_{v,red}$ für Propan, n-Butan, n-Pentan und Acetonitril.

8. Zusammenfassung

Die ursprünglich von Garnjost [8] aufgebaute Meßanlage gestattet p, ρ, T -Messungen nach dem Isochorenverfahren und eignet sich aufgrund ihrer Konzeption besonders zur Anwendung auf den Hochdichtebereich reiner fluider Stoffe. Eine Vielzahl von Modifikationen, die im Laufe dieser Arbeit vorgenommen wurden, dienen der Verringerung der Meßunsicherheiten wie der einfacheren Handhabung und der Erweiterung des Meßbereiches auf Temperaturen bis hinab zu 240 K. Zur Anwendung auf den Bereich mittlerer und niedriger Dichten erfolgte eine Erweiterung der Meßeinrichtung entsprechend dem Burnett-Verfahren. Der experimentelle Aufbau und das Auswertverfahren sind detailliert beschrieben worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden p, ρ, T -Messungen nach dem Isochorenverfahren an Propan, n-Butan, n-Pentan und Acetonitril bei Dichten $\rho > 1.7 \rho_c$ und Drücken bis 60 MPa durchgeführt. Ergänzend wurden entlang der Phasengrenze Dampfdruckmessungen vorgenommen. Durch Extrapolation der isochoren Meßreihen auf die Dampfdruckkurve konnten neue Ergebnisse für die Siededichte gewonnen werden. In einer detaillierten Fehleranalyse konnte gezeigt werden, daß die neuen Meßwerte nur mit geringen Unsicherheiten behaftet sind.

Mit Hilfe dieses neuen Datenmaterials wurde die thermische Zustandsgleichung für den Hochdichtebereich der Versuchsstoffe neu bestimmt. Ebenso sind neue Gleichungen für den Dampfdruck und die Siededichte als Funktion der Temperatur angepaßt worden. Neben den eigenen Resultaten wurden Literaturwerte zum Aufstellen der Gleichungen nur dann berücksichtigt, wenn diese eine vergleichbare Genauigkeit besitzen oder zur Erweiterung des Gültigkeitsbereiches unverzichtbar sind. Eigene wie fremde Meßwerte sind ausführlich diskutiert und miteinander verglichen worden. Obgleich der kritische Punkt nicht Gegenstand der hier durchgeführten experimentellen Untersuchungen war, konnten auch dafür wichtige Aussagen gemacht werden.

Am Beispiel der Versuchsstoffe Propan und n-Butan wurden zwei Verfahren zur Berechnung der Wärmekapazität komprimierter Flüssigkeiten erprobt und miteinander verglichen. Dabei wurde gezeigt, daß die mit Hilfe der Wärmekapazität c_o entlang der Siedelinie in Verbindung mit einer thermischen Zustandsgleichung für die komprimierte Flüssigkeit berechneten Wärmekapa-

zitäten den direkt gemessenen Werten nicht nachstehen. Auch die Schallgeschwindigkeit konnte schließlich berechnet werden. Diese Ergebnisse stimmen recht zuverlässig mit Meßwerten überein. Wärmekapazitäten, die entsprechend dem zweiten Verfahren mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung und bekannter Schallgeschwindigkeit berechnet wurden, erscheinen weniger genau.

Schließlich wurden die reduzierten Eigenschaften der Versuchsstoffe miteinander verglichen. Dabei wurden Einflüsse der Molekülgestalt und der Polarität der Moleküle auf deren thermische Zustandsgrößen herausgestellt.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Sengers, J.V., Klein, M. (Eds.);
The technological importance of accurate thermophysical property information.
Proceeding of a Session of the Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers, New York, December 6, 1979. NBS Special Publication 590.
- [2] Van de Kraats;
The use of basic data in the oil and petrochemical industry. Proceedings of the 2nd Internat. Conference Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, Berlin 17-21, March 1980, Part II, Page 205.
- [3] Benedict, M., Webb, G.B., Rubin, L.C.;
An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures.
I. Methane, ethane, propane and n-butane.
J.Chem.Phys. 8 (1940), 334-345.
- [4] J. Ewers;
Eine Methode zur Optimierung der Struktur von Zustandsgleichungen und ihre Anwendung zur Aufstellung einer Fundamentalgleichung für Sauerstoff.
Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1981.
- [5] Ewers, J., Wagner, W.;
Eine Methode zur Optimierung der Struktur von Zustandsgleichungen und ihre Anwendung zur Aufstellung einer Fundamentalgleichung für Sauerstoff.
VDI-Forschungsheft 609/1982, 27-34.
- [6] Schmidt, R.;
Eine neue Form der Fundamentalgleichung $f(\rho, T)$ und ihre Anwendung auf Sauerstoff.
Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1983.
- [7] Pitzer, K.S.;
The volumetric and thermodynamic properties of fluids.
I. Theoretical basis and virial coefficients.
J.Am.Chem.Soc. 77 (1955), 3427.

Pitzer, K.S., Lippmann, D.Z., Curl, R.F., Huggins, C.M., Petersen, D.E.;
The volumetric and thermodynamic properties of fluids.
II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization.
J.Am.Chem.Soc. 77 (1955), 3433.
- [8] Garnjost, H.K.;
Druck-Volumen-Temperaturmessungen mit Ammoniak und Wasser.
Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1974.
- [9] Burnett, E.S.;
Compressibility determinations without volume measurements.
J.Appl.Mechanics A3 (1936), 136-140.

- [10] Silbersberg, I.H., Kobe, K.A., McKetta, J.J.;
Gas compressibilities with the Burnett apparatus.
J.Chem.Eng.Data 4 (1959), 314-323.
- [11] Ellerwald, M.;
Experimentelle Untersuchungen zum Druck-Volumen-Temperatur-
Verhalten gasförmiger Wasser-Ammoniak-Gemische.
Dissertation Universität Dortmund 1981.
- [12] Eubank, P.T., Kerns, W.J.;
Adsorption and molecular association in the Burnett apparatus.
AIChE J. 19 (1973), 711-720.
- [13] Internationale Priaktische Temperaturskala von 1968
(IPTS-68).
PTB-Mitteilungen 81 (1971), 31-43.
- [14] Hust, J.G.;
A compilation and historical review of temperature scale
differences.
Cryogenics 9 (1969), 443-445.
- [15] Riddle, J.L., Furukawa, G.T., Plumb, H.H.;
Platinum resistance thermometry.
NBS Monograph 126, April 1973.
- [16] Henning, F.;
Temperaturmessung.
3. Auflage, Springer, Berlin 1977.
- [17] Cross, J.L.;
Reduction of data for piston gage pressure measurements.
NBS Monograph 65, June 1963.
- [18] Teichmann, J.;
Druck-Volumen-Temperaturmessungen mit flüssigem Propan und
Benzol.
Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1978.
- [19] Kell, G.S.;
Precise representation of volume properties of water at
one atmosphere.
J.Chem.Eng.Data 12 (1967), 66-69.
- [20] Kell, G.S.;
Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid
water from 0° to 150 °C: Correlations and tables for atmos-
pheric pressure and saturation reviewed and expressed on
1968 temperature scale.
J.Chem.Eng.Data 20(1975), 97-105.
- [21] Kell, G.S.;
Effects of isotopic composition, temperature, pressure, and
dissolved gases on the density of liquid water.
J.Phys.Chem.Ref.Data 6 (1977), 1109-1131.

- [22] Ach, K.H.;
Über Masse und Wägewert.
PTB-Mitteilungen 85 (1975), 130-133.
- [23] Letsch, H.J.;
PVT-Eigenschaften von Propan.
Diplomarbeit, Inst. f. Thermo- u. Fluidodynamik,
Ruhr-Universität Bochum 1980.
- [24] A report of IUPAC-commission I, 2 on thermodynamics.
Assignment and presentation of uncertainties of the
numerical results of thermodynamic measurements.
Pure Appl.Chem. 53 (1981), 1805.
J.Chem.Thermodynamics 13 (1981), 603.
- [25] Kohlen, R.;
Druck-Volumen-Temperaturmessungen mit n-Pentan zwischen
100 und 300 °C.
Diplomarbeit, Inst. f. Thermo- u. Fluidodynamik,
Ruhr-Universität Bochum 1983.
- [26] Handa, Y.P., Benson, G.C.;
Partial molar volumes of gases dissolved in liquids.
I. Selected literature data and some estimation techniques.
Fluid Phase Equilibria 8 (1982), 161-180.
- [27] Handa, Y.P., D'Arcy, P.J., Benson, G.C.;
Partial molar volumes of gases dissolved in liquids.
II. A dilatometer for measuring infinite-dilution partial
molar volumes, and results for 40 liquid-gas systems.
Fluid Phase Equilibria 8 (1982), 181-196.
- [28] Wagner, W.;
Eine mathematisch statistische Methode zum Aufstellen ther-
modynamischer Gleichungen - gezeigt am Beispiel der Dampf-
druckkurve reiner fluider Stoffe.
Fortschr.Ber.VDI-Z. 1974, Reihe 3, Nr. 39.
- [29] Wagner, W.;
A new correlation method for thermodynamic data - applied
to the vapour-pressure curve of argon, nitrogen and water.
IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre: London, 1976.
- [30] Wagner, W., Ewers, J., Penttermann, W.;
New vapour-pressure measurements and a new rational vapour-
pressure equation for oxygen.
J.Chem.Thermodynamics 8 (1976), 1049-1060.
- [31] Ambrose, D.;
The correlation and estimation of vapour pressures.
I. A comparison of three vapour-pressure equations.
J.Chem.Thermodynamics 10 (1978), 765-769.
- [32] Penttermann, W.;
Experimentelle Bestimmung thermischer Zustandsgrößen von
Sauerstoff.
Dissertation TU Braunschweig 1977.

- [33] Penttermann, W., Wagner, W.;
New pressure-density-temperature measurements and new
rational equations for the saturated liquid and vapour
densities of oxygen.
J.Chem.Thermodynamics 10 (1978), 1161-1172.
- [34] Strobridge, T.R.;
The thermodynamic properties of nitrogen from 114 °R to
540 °R between 1.0 and 3000 psia.
NBS-Technical Note 129A (1963).
- [35] Bender, E.;
Die Berechnung von Phasengleichgewichten mit der thermischen
Zustandsgleichung.
Habilitationsschrift Ruhr-Universität Bochum 1971.
- [36] Pollak, R.;
Die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser, dargestellt
durch eine kanonische Zustandsgleichung.
Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1974.
- [37] Sage, B.H., Schaafsma, J.G., Lacey, W.N.;
Phase equilibria in hydrocarbon systems.
V. Pressure-volume-temperature relations and thermal
properties of propane.
Ind.Eng.Chem. 26 (1934), 1218-1224.
- [38] Beattie, J.A., Poffenberger, N., Hadlock, C.;
The critical constants of propane.
J.Chem.Physics 3 (1935), 96.
- [39] Deschner, W.W., Brown, G.G.;
P-V-T relations for propane.
Ind.Eng.Chem. 32 (1940), 836.
- [40] Reamer, H.H., Sage, B.H., Lacey, W.M.;
Phase equilibria in hydrocarbon systems: Volumetric be-
haviour of propane.
Ind.Eng.Chem. 41 (1949), 482.
- [41] Kay, W.B., Rambosek, G.M.;
Liquid-vapour equilibrium relations in binary systems.
Propane-hydrogen sulfide system.
Ind.Eng.Chem. 45 (1953), 221.
- [42] Clegg, H.P., Rowlinson, J.S.;
The physical properties of some fluorine compounds and their
solutions.
II. The system sulphur hexafluoride + propane.
Trans.Faraday Soc. 51 (1955), 1333.
- [43] Sliwinski, P.;
Die Clausius-Mosotti-Funktion für die gesättigten Dämpfe
und Flüssigkeiten des Äthans und Propane.
Zeitschr. Physik.Chemie NF 68 (1969), 91.

- [44] Thomas, R.H.P., Harrison, R.H.;
Pressure-volume-temperature relations of propane.
J.Chem.Eng.Data 27 (1982), 1.
- [45] Goodwin, Robert D., Haynes, William M.;
Thermophysical properties of propane from 85 to 700 K at
pressures to 70 MPa.
U.S.Department of Commerce, NBS Monograph 170, April 1982.
- [46] Goodwin, R.D.;
Provisional thermodynamic functions of propane from 85 to
700 K at pressures to 700 bar.
National Bureau of Standards, Boulder 1977, NBSIR 77-860.
- [47] Cailletet und Mathias;
Recherche sur la densite des gaz liquefies et de leurs
vapeurs saturees.
Compt.Rend. 102 (1886), 1202.
- [48] Van Poolen, L.J.;
Analysis of liquid volume and liquid mass fraction at
coexistence for pure fluids.
Nat.Bur.Stand. (U.S.) NBSIR 80-1631 (May 1980).
- [49] Kobe, K.A., Lynn, R.E.;
The critical properties of elements and compounds.
Chemical Reviews 52 (1953), 117-236.
- [50] Kudchadker, A.P., Alani, G.H., Zwolinski, B.J.;
The critical constants of organic substances.
Chemical Reviews 68 (1968), 659-735.
- [51] Das, T.R., Eubank, P.T.;
Thermodynamic properties of propane.
I. Vapor-liquid coexistence curve.
Adv.Cryogenic Engineering 18 (1973), 208.
- [52] Burrell, G.A., Robertson, I.W.;
Vapour pressures of various compounds at low temperatures.
U.S.Ber.Mines Techn. Paper No. 142 (1916).
- [53] Maass, O., Wright, C.H.;
Some physical properties of hydrocarbons containing two
and three carbon atoms.
J.Am.Chem.Soc. 43 (1921), 1098.
- [54] Dana, L.I., Jenkins, A.C., Burdick, J.N., Timm, R.C.;
Thermodynamic properties of butane, isobutane, and propane.
Refrigeration Engineering 12 (1926), 387.
- [55] Young, S.;
On the boiling points of the normal paraffins at different
pressures.
Proceedings Royal Irish Academy 38B (1928), 65.

- [56] Francis, A.W., Robbins, G.W.;
The vapor pressures of propane and propylene.
J.Am.Chem.Soc. 55 (1933), 4339.
- [57] Delaplace, R.M., Perrin, J.;
Tension de vapeur des carbures gazeux satures et non satures
aux basses temperatures.
Compt.Rend. 204 (1937), 493.
- [58] Kemp, J.D., Egan, C.J.;
Hindered rotation of the methyl groups in propane. The
heat capacity, vapor pressure, heats of fusion and vaporization
of propane. Entropy and density of the gas.
J.Am.Chem.Soc. 60 (1938), 1521.
- [59] Gilliland, E.R., Scheeline, H.W.;
High-pressure vapor-liquid equilibrium.
Ind.Eng.Chem. 32 (1940), 48.
- [60] Cherney, B.J., Marchman, H., York, R.;
Equipment for compressibility measurements.
Ind.Eng.Chem. 41 (1949), 2653.
- [61] Tickner, A.W., Lossing, F.P.;
The measurement of low vapor pressures by means of a mass
spectrometer.
J.Phys. and Colloid Chem. 55 (1951), 733.
- [62] Carruth, G.F., Kobayashi, R.;
Vapor pressure of normal paraffins ethane through n-decane
from their triple points to about 10 mm Hg.
J.Chem.Eng.Data 18 (1973), 115.
- [63] Mousa, A.H.N.;
The physical properties of highly purified samples of propane
and n-hexane.
J.Chem.Thermodynamics 9 (1977), 1063.
- [64] Kratzke, H.;
Thermodynamic quantities for propane.
I. The vapor pressure of liquid propane.
J.Chem.Thermodynamics 12 (1980), 305.
- [65] Van der Vet, A.P.;
Density, compressibility, expansion of light hydrocarbon
blends.
Congress Modial du Pétrol. II, 515, Paris (1937).
- [66] Natural Gasoline Association of America, Technical Committee;
Densities of liquefied petroleum gases.
Ind.Eng.Chem. 34 (1942), 1240.
- [67] Seemann, F.W., Urban, M.;
Die Dichte des flüssigen Propan.
Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 16 (1963), 117.

- [68] Klosek, J., McKinley, C.;
Densities of liquefied natural gas and of low molecular weight hydrocarbons.
First International Conference on LNG, Chicago (April 1968), Paper 22, Session 5.
- [69] Shana'a, M.Y., Canfield, F.B.;
Liquid density and excess volume of light hydrocarbon mixtures at -165°C and at saturation pressure.
Trans. Faraday Soc. 64 (1968), 2281.
- [70] Jensen, R.H., Kurata, F.;
Density of liquefied natural gas.
J. Petrol. Technol. 21 (1969), 683.
- [71] Sliwinski, P.;
Die Lorentz-Lorenz-Funktion von dampfförmigem und flüssigem Äthan, Propan und Butan.
Zeitschr. Physik. Chemie NF 63 (1969), 263.
- [72] Kahre, L.C.;
Liquid density of light hydrocarbon mixtures.
J. Chem. Eng. Data 18 (1973), 267.
- [73] Rodosevich, J.B., Miller, R.C.;
Experimental liquid mixture densities for testing and improving correlations for liquefied natural gas.
AIChE J. 19 (1973), 729.
- [74] McClune, C.R.;
Measurement of the densities of liquefied hydrocarbons from 93 to 173 K.
Cryogenics 16 (1976), 289.
- [75] Haynes, W.M., Hiza, M.J.;
Measurements of the orthobaric liquid densities of methane, ethane, propane, isobutane, and normal butane.
J. Chem. Thermodynamics 9 (1977), 179.
- [76] Orrit, J., Laupretre, J.M.;
Density of liquefied natural gas components.
Adv. Cryogenic Eng. 23 (1978), 573.
- [77] Ely, J.F., Kobayashi, R.;
Isochoric pressure-volume-temperature measurements for compressed liquid propane.
J. Chem. Eng. Data 23 (1978), 221.
- [78] Beattie, J.A., Kay, W.C., Kaminsky, J.;
The compressibility of and an equation of state for gaseous propane.
J. Am. Chem. Soc. 59 (1937), 1589.
- [79] Burgoyne, J.H.;
Two-phase equilibrium in binary and ternary systems.
IV. The thermodynamic properties of propane.

- [80] Dittmar, P., Schulz, F., Strese, G.;
Druck/Dichte/Temperatur-Werte für Propan und Propylen.
Chem. Ing. Techn. 34 (1962), 437.
- [81] Huang, E.T.S., Swift, G.W., Kurata, F.;
Viscosities of methane and propane at low temperatures
and high pressures.
AIChE Journal 12 (1966), 932.
- [82] Tomlinson, J.R.;
Liquid densities of ethane, propane, and ethane-propane-
mixtures.
Technical Publication TP-1, Natural Gas Processors Ass.,
808, Home Federal Bldg., Tulsa, Okla. 74103 (Febr. 71).
- [83] Haynes, W.M.;
Measurements of densities and dielectric constants of
liquid propane from 90 to 300 K at pressures to 35 MPa.
J. Chem. Thermodyn. 15 (1983), 419.
- [84] Vennix, A.J., Leland, T.W., Kobayashi, R.;
Low temperature volumetric properties of methane.
J. Chem. Eng. Data 15 (1970), 238-243.
- [85] Sage, B.H., Lacey, W.N.;
Apparatus for study of pressure-volume-temperature relations
of liquids and gases.
Trans. Am. Inst. Mining Mech. Eng. 136 (1940), 136-157.
- [86] Kuloor, N.R., Newitt, D.M., Bateman, J.S.;
Propane.
In: Din, F.: Thermodynamic functions of gases, Vol. 2,
London 1962, Butterworths.
- [87] Eubank, P.T., Das, T.R., Reed, C.O.;
Thermodynamic properties of propane: PVT surface and
corresponding thermodynamic properties.
Adv. Cryog. Eng. 10 (1973), 220.
- [88] Date, Kaoru, Iwanski, H.;
Evaluation of PVT-properties data.
Rev. Phys. Chem. of Japan, 44 (1974), 1.
- [89] Beattie, J.A., Simard, G.L., Su, G.J.;
The vapour pressure and critical constants of normal butane.
J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 24-26.
- [90] Kay, W.B.;
Pressure-volume-temperature relations for n-butane.
Ind. Eng. Chem. 32 (1940), 358-360.
- [91] Connolly, J.F.;
Ideality of n-butane: Isobutane solutions.
J. Phys. Chem. 66 (1962), 1082-86.

- [92] Haynes, W.M., Goodwin, R.D.;
Thermophysical properties of normal butane from 135 to 700 K at pressures to 70 MPa.
U.S. Department of Commerce. NBS Monograph 169, April 1982.
- [93] Goodwin, R.D.;
Normal butane: provisional thermodynamic functions from 135 to 700 K at pressures to 700 bar.
NBSIR 79-1621, Sept. 1979.
- [94] Das, T.R., Reed, C.O., Eubank, P.T.;
PVT surface and thermodynamic properties of n-butane.
J.Chem.Eng.Data 18 (1973), 244-53.
- [95] Burrell, G.A., Robertson, I.W.;
The vapor pressures of propane, propylene and normal butane at low temperatures.
J.Am.Chem.Soc. 37 (1915), 2188.
- [96] Seibert, F.M., Burrell, G.A.;
The critical constants of normal butane, iso-butane and propylene and their vapor pressures at temperatures between 0 °C and 120 °C.
J.Am.Chem.Soc. 37 (1915), 2683.
- [97] Sage, B.H., Webster, D.C., Lacey, W.N.;
Phase equilibria in hydrocarbon systems.
XIX. Thermodynamic properties of n-butane.
Ind.Eng.Chem. 29 (1937), 1188.
- [98] Aston, J.G., Messerly, G.H.;
The heat capacity and entropy, heats of fusion and vaporization and the vapor pressure of n-butane.
J.Am.Chem.Soc. 62 (1940), 1917.
- [99] Olds, R.H., Reamer, H.H., Sage, B.H., Lacey, W.N.;
Phase equilibria in hydrocarbon systems, volumetric behavior of n-butane.
Ind.Eng.Chem. 36 (1944), 282.
- [100] Wackher, R.C., Linn, C.B., Grosse, A.V.;
Physical properties of butanes and butenes.
Ind.Eng.Chem. 37 (1945), 464.
- [101] Hirata, M., Suda, S.;
Saturated vapor pressure of isobutane and n-butane in high pressure regions.
J.Japan Petrol.Inst. 9 (1966), 885.
- [102] Martinez-Ortiz, J.A., Manley, D.B.;
Vapor pressures for the system isobutane-isobutylene-n-butane.
J.Chem.Eng.Data 23 (1978), 165.

- [103] Flebbe, J.L., Barclay, D.A., Manley, D.B.;
Vapor pressure of some C₄ Hydrocarbons and their mixtures.
J.Chem.Eng.Data 27 (1982), 405-412.
- [104] Kratzke, H., Spillner, E., Müller, S.;
Thermodynamic properties for n-butane:
I. The vapor pressure of liquid n-butane.
J.Chem.Thermodynamics 14 (1982), 1175.
- [105] Connolly, J.F., Dandalic, G.A.;
Saturation properties and liquid compressibilities for
benzene and n-octane.
J.Chem.Eng.Data 7 (1962), 137.
- [106] Coffin, C.C., Maass, O.;
The preparation and physical properties of α -, β - and γ -bu-
tylene and normal and isobutane.
J.Am.Chem.Soc. 50 (1928), 1427.
- [107] Benoliel, R.W.;
Some physical constants of seven four-carbon-atom hydro-
carbons and neopentane.
Thesis, Pennsylvania State, College, Dept.Chem.Eng.,
Petroleum Refining Laboratory, Aug. 1941.
- [108] Carney, B.R.;
Density of liquefied petroleum gas hydrocarbons, their
mixtures and three natural gasolines.
Petroleum Refiner 21 (1942), 274.
- [109] Connolly, J.F.;
Volume changes in mixing hydrocarbons, system n-butane-
benzene-cyclohexane.
Ind.Eng.Chem. 48 (1956), 813.
- [110] Beattie, J.A., Simard, G.L., Su, G.J.;
The compressibility of and an equation of state for gaseous
normal butane.
J.Am.Chem.Soc. 61 (1939), 26.
- [111] Haynes, W.M.;
Measurements of densities and dielectric constants of liquid
normal butane from 140 to 300 K at pressures to 35 MPa.
To be published (Werte übernommen aus [92]).
- [112] Young, S.;
The vapour pressure, specific volumes, and critical constants
of normal pentane.
J.Chem.Soc. 71 (1897), 446.
- [113] Sage, B.H., Lacey, W.N.;
Phase equilibria in hydrocarbon systems: Thermodynamic proper-
ties of n-pentane.
Ind.Eng.Chem. 34 (1942), 730.

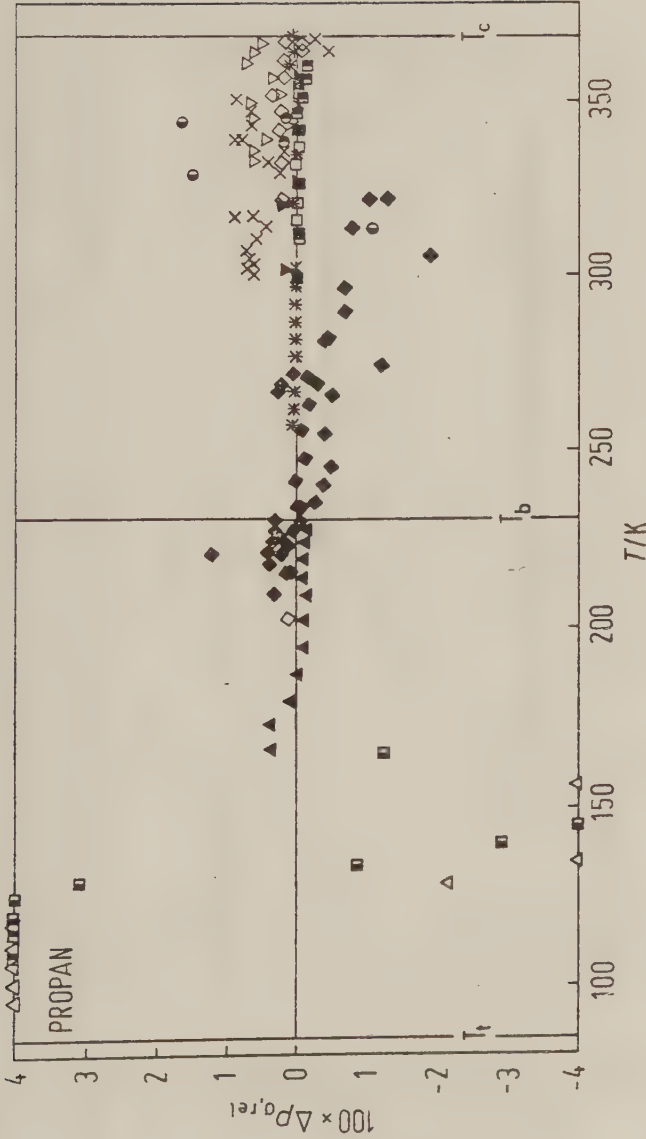
- [114] Beattie, J.A., Levine, S.W., Douslin, D.R.;
The vapor pressure and critical constants of normal pentane.
J.Am.Chem.Soc. 73 (1951), 4431-32.
- [115] Partington, E.J., Rowlinson, J.S., Weston, J.F.;
The gas-liquid critical temperatures of binary mixtures.
Trans.Faraday Soc. 56 (1960), 479-485.
- [116] Ambrose, D., Cox, J.D., Townsend, R.;
The critical temperatures of forty organic compounds.
Trans. Faraday Soc. 56 (1960), 1452-59.
- [117] Kay, W.B.;
The critical constants of normal pentane.
Private Mitteilung an Kudchadker et al. 50 .
- [118] Riedel, L.;
Eine neue universelle Dampfdruckformel.
Chem.Ing.Techn. 26 (1954), 83.
- [119] Riedel, L.;
Kritischer Koeffizient, Dichte des gesättigten Dampfes.
Chem.Ing.Techn. 26 (1954), 679.
- [120] Goodwin, R.D., Roder, H.M., Straty, G.C.;
Thermophysical properties of ethane from 90 to 600 K
at pressures to 700 bar.
Nat.Bur.Stand.Techn.Note 684 (1976).
- [121] Young, S.;
On the boiling points of the normal paraffins at different
pressures.
Proc.Roy.Irish Acad. 38B (1928), 65-92.
- [122] Sage, B.H., Lacey, W.N., Schaafsma, J.G.;
Phase equilibria in hydrocarbon systems.
VI. Thermodynamic properties of normal pentane.
Ind.Eng.Chem. 27 (1935), 48.
- [123] Messerly, G.H., Kennedy, R.M.;
The heat capacity and entropy, heats of fusion and vaporization and the vapor pressure of n-pentane.
J.Am.Chem.Soc. 62 (1940), 2988-91.
- [124] Willingham, C.B., Taylor, W.J., Pignocco, J.M., Rossini, F.D.;
Vapor pressures and boiling points of some paraffin, alkylcyclopentane, alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons.
J.Res.NBS 35 (1945), 219-244.
- [125] Nicolini, E.R.;
Recherches sur la vaporisation de liquides organiques purs.
Justus Liebig's Ann.Chem. 6 (1951), 582-629.
- [126] Li, K., Canjar, L.N.;
Volumetric behaviour of n-pentane.
Chem.Eng.Progress Symp.Ser. 49 (1953), 147-149.

- [127] Dornte, R.W., Smyth, C.P.;
The dielectric polarization of liquids.
X. The polarization and refraction of the normal paraffins.
J.Am.Chem.Soc. 52 (1930), 3546-52.
- [128] Wibout, J.P., Hoog, H., Langedijk, S.L., Overhoff, J.,
Smittenberg, J.;
A study on the preparation and the physical constants of a
number of alkanes and cycloalkanes.
Recl.Trav.Chim. Pays-Bas. 58 (1939), 329-377.
- [129] Beattie, J.A., Levine, S.W., Douslin, D.R.;
The compressibility of and an equation of state for
gaseous normal pentane.
J.Am.Chem.Soc. 74 (1952), 4778-79.
- [130] Gehrig, M., Lentz, H.;
Values of $p(V,T)$ for n-pentane in the range 5 to 250 MPa
and 313 to 643 K.
J.Chem.Thermodyn. 11 (1979), 291-300.
- [131] Guye, P.A., Mallet, E.;
Recherches experimentales.
Arch.Sci.Phys.Nat. 13 (1902), 274.
- [132] Ter-Gazarian, G.;
Densites orthobares de l'acetonitrile et du propionitrile
jusqu'au point critique.
J.Chim.Phys. 4 (1906), 140.
- [133] Rodriguez, A.T., McLure, I.A.;
Critical temperature and pressure of ethanenitrile.
J.Chem.Thermodyn. 11 (1979), 1113.
- [134] Heim, G.;
Tensions de vapeur et chaleurs latentes de vaporisation de
quelques nitriles normaux.
Bull.Soc.Chim.Belges 42 (1933), 461.
- [135] Joukovsky, N.I.;
Recherches experimentales sur la theorie des solutions
concentrees.
Bull.Soc.Chim.Belges 43 (1934), 397.
- [136] Ewert, M.;
La congelation des solutions aqueuses de composes organiques.
Bull.Soc.Chim.Belges 46 (1937), 90.
- [137] Brown, I., Smith, F.;
Liquid-vapour equilibria:
V. The system carbon tetrachloride + acetonitrile at 45 °C.
Aust.J.Chem. 7 (1954), 269.
- [138] Putnam, W.E., McEachern, D.M., Kilpatrick, J.E.;
Entropy and related thermodynamic properties of acetonitrile.
J.Chem.Phys. 42 (1965), 749.

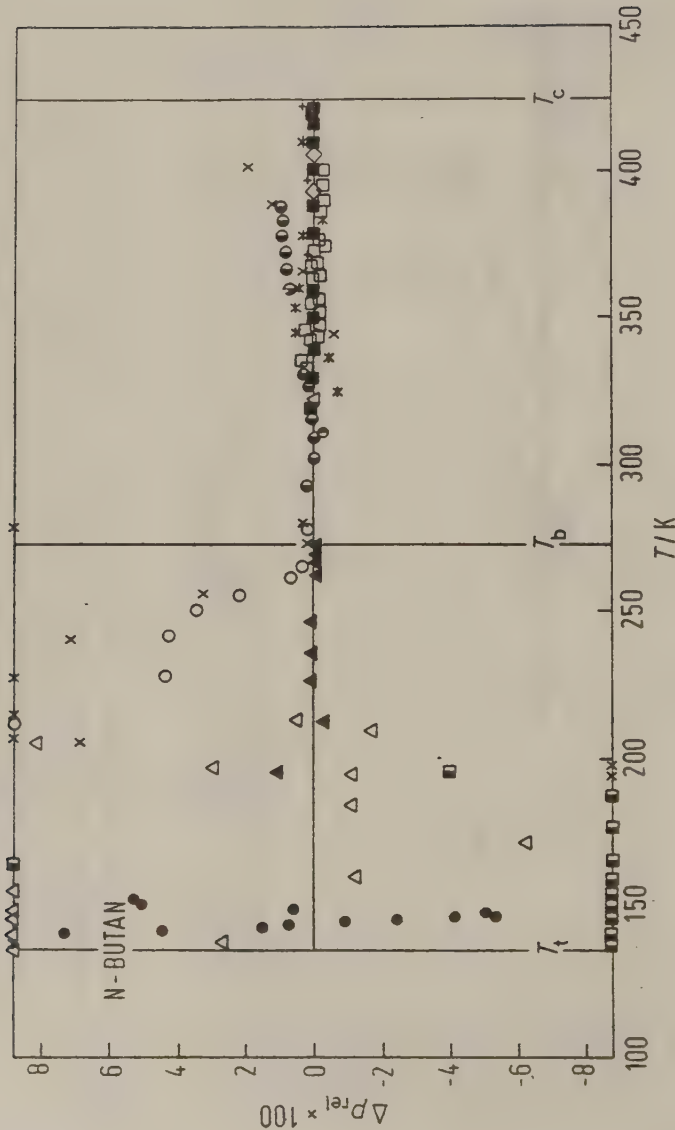
- [139] Dojcansky, J., Heinrich, J.;
Saturated vapour pressure of acetonitrile.
Chem.Zvesti 28 (1974), 157.
- [140] DiElsi, D.P., Patel, R.B., Abbott, M.M., Van Ness, H.C.;
Excess thermodynamic functions for ternary systems:
3. Total pressure data and g^E for acetone-acetonitrile-methyl acetate at 50 °C.
J.Chem.Eng.Data 23 (1978), 242.
- [141] Wilson, S.R., Patel, R.B., Abbott, M.M., Van Ness, H.C.;
Excess thermodynamic functions for ternary systems:
4. Total pressure data and G^E for acetonitrile-ethanol-water at 50 °C.
J.Chem.Eng.Data 24 (1979), 130.
- [142] Mousa, A.H.N.;
Vapour pressure and saturated-vapour volume of acetonitrile.
J.Chem.Thermodyn. 13 (1981), 201.
- [143] Svejda, P.P.;
(Experimentelle Bestimmung der Dichte und der isobaren Wärmekapazität von flüssigem Acetonitril bei 20 und 40 °C).
Ruhr-Universität Bochum. Persönliche Mitteilung 1981.
- [144] Götze, G.;
Thermodynamik flüssiger Mischungen unter hohem Druck.
Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, 1972.
- [145] Francesconi, A.Z., Franck, E.U., Lentz, H.;
Die PVT-Daten des Acetonitrils bis 450 °C und 2500 bar.
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 79 (1975), 897.
- [146] Schroeder, J., Schiemann, V.H., Sharko, P.T., Jonas, J.;
Raman study of vibrational desphasing in liquid CH_3CN and CD_3CN .
J.Chem.Phys. 66 (1977), 3215.
- [147] Srinivasan, K.R., Kay, R.L.;
The pressure dependence of the dielectric constant and density of acetonitrile at three temperatures.
J.Sol.Chem. 6 (1977), 357.
- [148] Landau, R.;
Experimentelle Bestimmung von PVT-Daten des Acetonitrils, Undecans und Dodekans bis 3 kbar und -50 °C Druckabhängigkeit der Umwandlungsvolumina und anderer thermodynamischer Größen.
Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1980.
- [149] Landau, R., Wülfinger, A.;
High pressure apparatus for pVT-measurements of liquids and plastic crystals at low temperatures.
Rev.Sci.Instruments 51 (1980), 533.

- [150] Easta1, A.J., Woolf, L.A.;
Measurement of (p,V,x) for (water + acetonitrile) at 298.15 K.
J.Chem.Thermodyn. 14 (1982), 755.
- [151] Götze, G.;
Die Druckabhängigkeit der Dichte von flüssigem Acetonitril
bei 298.15 K.
Ruhr-Universität Bochum. Persönliche Mitteilung, 1982.
(wird veröffentlicht).
- [152] Holder, G.A., Whalley, E.;
Compressibility of liquids.
Trans.Faraday Soc. 58 (1962), 2095.
- [153] Wagner, W.;
Eine thermische Zustandsgleichung zur Berechnung der Phasen-
gleichgewichte flüssig-gasförmig für Stickstoff.
Dissertation TU Braunschweig, 1970.
- [154] Goodwin, R.D.;
Specific heats of saturated and compressed liquid propane.
J.Res.NBS 83 (1978), 449.
- [155] Yesavage, V.F., Katz, D.L., Powers, J.E.;
Experimental determinations of some thermal properties of
propane: heat capacity, Joule-Thomson coefficient, isother-
mal throttling coefficient and latent heat of vaporization.
Fourth Symposium on Thermodyn.Properties, A.S.M.E.,
New York, 1968.
- [156] Luria, M., Benson, S.W.;
Heat capacities of liquid hydrocarbons. Estimation of heat
capacities at constant pressure as a temperature function,
using additivity rules.
J.Chem.Eng.Data 22 (1977), 90.
- [157] Lacam, A.;
Variations de la vitesse des ultrasons dans le propane en
fonction de la temperature et de la pression.
J.Phys.Rad. 15 (1954), 830.
- [158] Younglove, B.A.;
Velocity of sound in liquid propane.
J.Res. NBS 86 (1981), 165.
- [159] Niepmann, R.;
Messung der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten über
einen größeren Temperatur- und Druckbereich.
Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1983.
- [160] Ellington, R.T., Eakin, B.E.;
Techniques for P-V-T-measurements.
Chem.Eng.Progr. 59 (1963), 80-88.

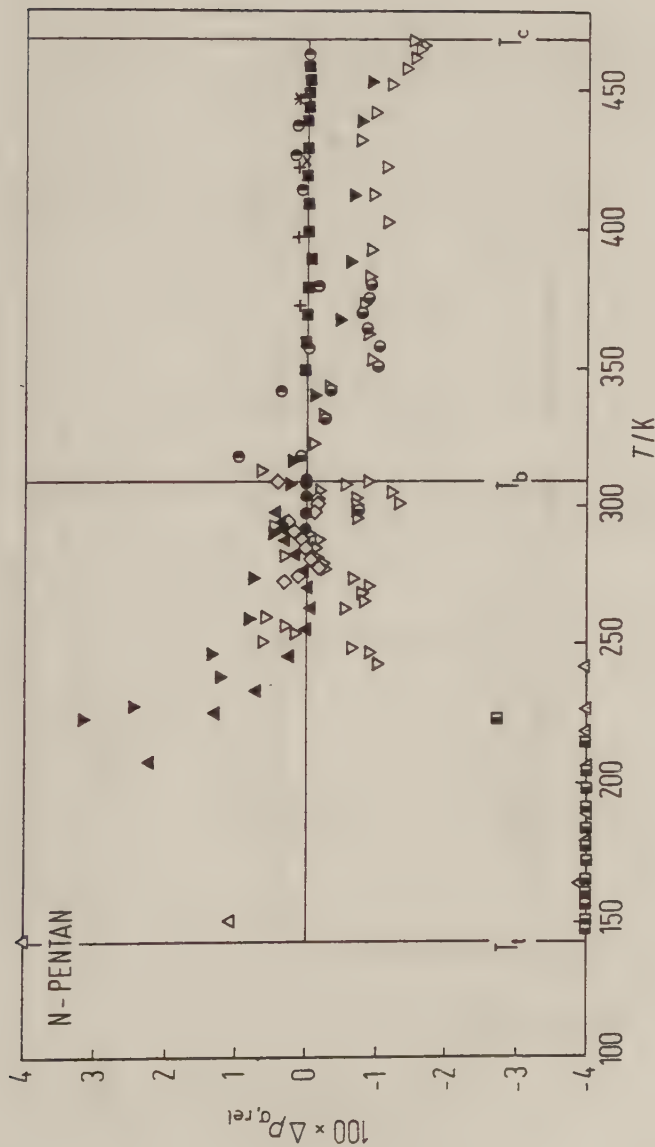
- [161] Thoen, J., Vangeel, E., van Dael, W.;
Sound velocity measurements in liquid argon as a function
of pressure and temperature.
Physica 45 (1969), 339.
- [162] Kratzke, H., Niepmann, R., Spillner, E., Kohler, F.;
Residual Helmholtz energies of liquid benzene between
300 and 465 K and up to 60 MPa.
submitted to Fluid Phase Equilibria.
- [163] Bloomer, O.T., Rao, K.N.;
Thermodynamic properties of nitrogen.
Inst.Gas Technol., Res.Bull. 18 (1951).
- [164] Morsy, T.E.;
Eine Zustandsgleichung für Trifluormethan.(R 23).
Kältetechn. 17 (1965), 273.
- [165] Kohler, F.;
The liquid state.
Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
- [166] Kohler, F.;
Thermodynamic properties of organic liquids.
Kapitel 15 in: Buckingham, Bratos, Lippert (Eds.);
Organic liquids.
Wiley, 1978.
- [167] Angus, S., Armstrong, B.;
International thermodynamic tables of the fluid state.
1. Argon.
Butterworths, London, 1971.
- [168] Angus, S., Armstrong, B., de Reuck, K.M.;
International thermodynamic tables of the fluid state.
5. Methane.
Pergamon Press, Oxford, 1978.
- [169] Guggenheim, E.A.;
The principle of corresponding states.
J.Chem.Phys. 13 (1945), 253.
- [170] Chao, J.;
Benzene.
Key Chemicals Data Books.
Thermodynamic Research Center, Texas A & M University, 1978.



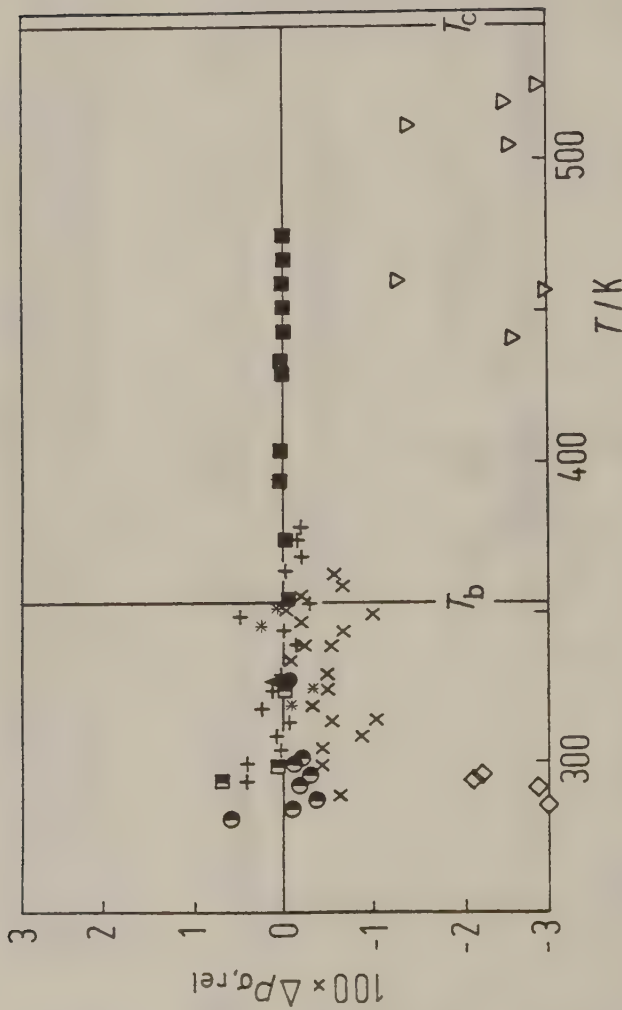
Anhang 1 : Vergleich der Dampfdruckmeßergebnisse für Propan mit der neuen Dampfdruckgleichung bei Temperaturen vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt (◆, Dana et al. [54]; +, Beattie et al. [38]; ▲, Kemp und Egan [58]; X, Deschner und Brown [39]; ○, Gilliland und Scheeline [59]; ▼, Cherney et al. [60]; ○, Reamer et al. [40]; □, Tickner und Lossing [61]; ◇, Clegg und Rowlinson [42]; △, Carruth und Kobayashi [62]; ▼, Mousa [63]; ■, Teichmann [18]; □, Kratzke [64]; *, Thomas und Harrison [44]; ■, diese Arbeit).



Anhang 2 : Vergleich der Dampfdruckmeßergebnisse für n-Butan mit der neuen Dampfdruckgleichung bei Temperaturen vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt (X, Young [55]; ●, Delaplace und Perrin [57]; ○, Sage et al. [97]; +, Beattie et al. [89]; ▲, Aston und Messerly [98]; ●, Kay [90]; ○, Olds et al. [99]; ○, Wackher et al. [100]; □, Tickner und Lossing [61]; X, Connelly [91]; □, Hirata und Suda [101]; Δ, Carruth und Kobayashi [62]; V, Martinez-Ortiz und Manley [102]; ▼, Flebbe et al. [103]; ■, diese Arbeit).



Anhang 3 : Vergleich der Dampfdruckmeßergebnisse für n-Pentan mit der neuen Dampfdruckgleichung bei Temperaturen bis zum kritischen Punkt (▼, Young [112]; ▽, Young [121]; ○, Sage et al. [122]; ▲, Messerly und Kennedy [123]; ●, Sage und Lacey [113]; ●, Willingham et al. [124]; +, Beattie et al. [114]; ◇, Nicolini [125]; ■, Tickner und Lossing [61]; X, Li und Canjar [126]; △, Carruth und Kobayashi [62]; ■, diese Arbeit).



Anhang 4 : Vergleich der Dampfdruckmeßergebnisse für Acetonitril mit der neuen Dampfdruckgleichung bei Temperaturen vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt (+ , Heim [134]; ◇ , Joukovsky [135]; ■ , Ewert [136]; × , Brown und Smith [137]; ○ , Putnam et al. [138]; × , Dojcansky und Heinrich [139]; ● , Di Eisi et al. [140]; ▲ , Wilson et al. [141]; ▽ , Mousa [142]; ■ , diese Arbeit).

Anhang 5

P. Svejda

Die Dichte des flüssigen Acetonitrils bei $p = 0.1 \text{ MPa}$.

T/K	ρ/gcm^{-3}	$\rho'/\text{gcm}^{-3} \text{ }^*$
293.15	0.78194	0.78179
313.15	0.76015	0.76007

Meßverfahren: Biegeschwinger
kalibriert mit Luft und Wasser

Versuchsstoff: Merck Uvasol
entgast, getrocknet mit Molekularsieb

Reproduzierbarkeit: $\Delta\rho/\rho = 0.002 \%$

* Mit Gleichung (5.18) berechnet.

G. Götze (wird veröffentlicht)

Die Dichte des flüssigen Acetonitrils bei $T = 298.15 \text{ K}$
und Drücken bis 10 MPa .

P/MPa	ρ/gcm^{-3}
0.1	0.77663
2.	0.77828
4.	0.77997
6.	0.78166
8.	0.78332
10.	0.78497

Daraus mit Gleichung (5.18) berechnete Siededichte

$$\rho' (298.15 \text{ K}) = 0.77655 \text{ gcm}^{-3}$$

Meßverfahren: Biegeschwinger
kalibriert mit Luft und Wasser bei $P = 0.1 \text{ MPa}$,
bei höheren Drücken mit Benzol und Tetrachorkohlenstoff

Versuchsstoff: Merck Uvasol

Reproduzierbarkeit: $\Delta\rho/\rho = 0.005 \%$

Meßunsicherheit: $\Delta\rho/\rho \leq 0.02 \%$

Anhang 6

Physikalische Eigenschaften der Meßzellenwerkstoffe

Elastizitätsmodul E , Querkontraktionszahl ν und mittlerer linearer Wärmeausdehnungskoeffizient* können als lineare Temperaturfunktionen der Form

$$\frac{E}{\text{MPa}} = a_1 + a_2 \frac{T - T_0}{K}$$

$$\nu = b_1 + b_2 \frac{T - T_0}{K}$$

$$10^6 \frac{\bar{\alpha}}{K} = c_1 + c_2 \frac{T - T_0}{K}$$

dargestellt werden. Die Zahlenwerte der in diesen Gleichungen enthaltenen Koeffizienten sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

	Meßzelle I	Meßzelle II	Thermometerschutzrohr, Meßzelle I
Werkstoff	A 286	1.4571	304
a_1	0.20033	0.19797	0.19837
$a_2 \cdot 10^5$	-7.47	-8.125	-6.81
b_1	0.3079	0.2783	0.3071
$b_2 \cdot 10^5$	4.26	5.25	4.3
c_1	16.341	15.2	17.128
$c_2 \cdot 10^3$	2.43	8.0	2.7

* für Temperaturen in den Grenzen von $T_0 = 298.15 \text{ K}$ bis T



Lebenslauf

Persönliche Daten

Hartmut Kratzke, geboren am 19.11.1951 in Dortmund, verheiratet.

Schulbildung

1958 - 1960	Hellweg-Schule in Dortmund-Asseln
1960 - 1962	Busenberg-Schule in Dortmund-Berghofen
1962 - 1971	Friedrich-Bährens-Gymnasium in Schwerte/Ruhr
18.05.1971	Abitur

Wehrdienst

1971 - 1973	Grundwehrdienst
-------------	-----------------

Praktikum

1973	Fa. Hoesch, Dortmund
------	----------------------

Studium

1973 - 1978	Maschinenbau-Studium an der Ruhr-Universität in Bochum Vertiefungsrichtung: Verfahrenstechnik
27.04.1978	Diplom-Ingenieur

Berufliche Tätigkeit

1975 - 1978	Studentische Hilfskraft am Institut für Thermo- und Fluidodynamik, Ruhr-Universität Bochum (1975 - 77, Arbeitsgruppe für experimentelle Thermodynamik; 1977 - 78, Lehrstuhl für Thermodynamik)
seit 1978	Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Thermo- und Fluidodynamik (Lehrstuhl für Thermodynamik), Ruhr-Universität Bochum.



